

UNIVERSITAT JAUME I



ESCUELA SUPERIOR DE TECNOLOGÍA Y CIENCIAS EXPERIMENTALES

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y ORGÁNICA

VIDRIADOS CERÁMICOS FOTOACTIVOS

Tesis doctoral presentada por:

ROBERTO GALINDO LLORACH

Director de la tesis:

Dr. GUILLERMO MONRÓS TOMÁS

CASTELLÓN DE LA PLANA, 3 de noviembre de 2008

El Dr. Guillermo Monrós Tomás, Profesor Titular del Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universitat Jaume I de Castellón.

CERTIFICA:

Que el trabajo descrito en la presente memoria: *Vidriados cerámicos fotoactivos*, ha sido realizado bajo su dirección por D. Roberto Galindo Llorach en el Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universitat Jaume I de Castellón, por lo que,

AUTORIZA:

Su presentación para que sea defendida como TESIS DOCTORAL.

Y para que conste, y surta los efectos oportunos, se firma el presente documento en Castellón, a 3 de Noviembre de 2008.

Guillermo Monrós Tomás

Deseo expresar mi profundo agradecimiento a las siguientes personas y entidades:

- Al Dr. Guillermo Monrós Tomás, por su estimable dedicación e interés en la dirección del presente trabajo, gracias a la cual me ha sido posible finalizar este proyecto de tesis. Al Dr. José Antonio Badenes March, por los consejos que me ha dado. A la Dra. M^a. Ángeles Tena y al Dr. Mario Llusar por la ayuda prestada en el día a día durante todo este tiempo, así como la estimable colaboración del Dr. Francisco Galindo.
- A las empresas Torrecid, S.A y Al-Farben, S.A. por el apoyo económico recibido mediante la concesión de sus becas de investigación.
- A Carina Gargori y a la Dra. Araceli García por la ayuda prestada en la obtención de los resultados expuestos en esta memoria. Mencionar también, a Sara Cerro y a las demás personas que han formado parte del grupo de investigación de Química Inorgánica Medioambiental y Materiales Cerámicos, con las que he pasado muy buenos momentos.
- A la empresa Estudio Cerámico, S.L. y a sus trabajadores, en especial a Miguel Medina, Jefe de Producción, Vanessa Pallarés, Técnica de I+D, e Irene Sanchis, Encargada de Materias Primas, por las facilidades prestadas durante mi estancia en esta empresa, dado que me dieron pie a compaginar tanto la actividad laboral como la investigadora.
- A mis buenos amigos, el Dr. José Gabriel Díaz García y Carlos Gil Albalat, por el apoyo recibido y los buenos momentos que siempre hemos pasado.
- A Lourdes y a mi familia, con los que siempre puedo contar...

A Lourdes,

INTRODUCCIÓN

La presencia de vidriados en la obtención de útiles cerámicos se remonta a las primeras civilizaciones, teniendo ya constancia de ello en la cultura egipcia. Desde esos inicios, la mejora de los mismos ha redundado en un acabado estéticos de las piezas de mayor calidad. En la actualidad, la finalidad estética se complementa con el desarrollo de nuevas propiedades que doten a los vidriados de un mayor protagonismo. La presente memoria titulada *Vidriados cerámicos fotoactivos*, se centra en esta segunda vertiente, estudiando las propiedades fotocatalíticas que residen en estos materiales.

Asimismo, el desarrollo de materiales válidos para los procesos fotocatalíticos en usos ambientales está teniendo un gran impacto en la actualidad. Dentro de estos materiales, los sólidos cerámicos pulverulentos han adquirido una gran relevancia, promovándose el estudio de polvos decantables con elevadas prestaciones fotocatalíticas y que reduzcan los costes de los procesos de filtración asociados. Por otro lado, la actual bibliografía se encuentra focalizada en los sólidos cristalinos, existiendo muy pocas referencias en cuanto a materiales vítreos.

A modo de resumen, la estructura seguida en la presentación del trabajo es la siguiente:

En el CAPÍTULO UNO, DOS y TRES, se resumen los últimos avances tecnológicos aplicados a la industria cerámica del azulejo y que han repercutido en el estudio de nuevos materiales aptos para estas nuevas técnicas, así como se revisan los conceptos de fotocatalisis, haciendo hincapié en la aplicación de sólidos cerámicos semiconductores para usos medioambientales en depuración de aguas residuales. Por último, se describen brevemente las técnicas de caracterización más relevantes empleadas en la realización de este proyecto de tesis, como también se resume la metodología de síntesis sol-gel.

En el CAPÍTULO CUATRO, se exponen y discuten los resultados obtenidos. En primer lugar, se aborda el estudio de la capacidad fotoactiva de precursores cerámicos como el silicato de circonio (de amplia utilización como agente blanqueante y opacificante en la fabricación de vidriados cerámicos), así como de tres fritas de uso común industriales: (a) una frita apta para ciclos de monococción de porosa que madura a 1000°C; (b) una frita para ciclos de monococción porosa que madura a 1080°C, y (c) una frita utilizada para ciclos de gres porcelánico que madura a 1200°C. Una vez conocida, la capacidad fotodegradativa obtenida de estos precursores, el estudio se centra en la preparación de vidriados cerámicos mediante metodología *sol-gel*, analizando diferentes posibilidades como son las rutas polifásicas o monofásicas, el efecto del dopado con metales colorantes, o el efecto de la introducción de nuevos componentes a una base silícea introducida como TEOS (tetraetilortosilicato), a fin de obtener un vidriado viable con capacidad fotocatalítica óptima. Obtenido el vidriado multicomponente de base silícea se estudia su modificación mediante la adición de agentes modificadores de *band-gap* tales como vanadio, niobio, estaño o antimonio, la adición de agentes inductores de la desvitrificación tales como ZrO_2 , MoO_3 , ZnO , TiO_2 , Al_2O_3 . Por último, se analiza comparativamente la fotoactividad de vidriados convencionales que desvitrifican fases cristalinas en su cocción sobre sustratos tales como $ZrSiO_4$, ZrO_2 , $CaTiSiO_5$ frente a los vidriados sol-gel y los propios precursores estudiados con anterioridad.

Por último en el CAPÍTULO CINCO, se presentan las conclusiones obtenidas.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1- LA CERÁMICA PLANA VIDRIADA.....	1
1.1 Monococción con gas natural en horno monoestrato.....	8
1.2 Sistemas de preparación de gránulos.....	13
1.3 Prensas de alto rendimiento.....	18
1.4 Decoración de alta eficiencia: <i>Ink-Jet</i>	23
Referencias.....	29
 CAPÍTULO 2-FOTOCATÁLISIS Y MATERIALES CERÁMICOS.....	 31
2.1 Fotólisis y fotocatalisis para usos medioambientales.....	38
2.2 Seguimiento y medida de la degradación fotocatalítica.....	52
2.2.1. <i>Eliminación cuantitativa del substrato:</i> <i>cinéticas de degradación</i>	52
2.2.2. <i>Eliminación de la materia orgánica:</i> <i>cinéticas de mineralización</i>	56
2.2.3. <i>Eliminación de la toxicidad:</i> <i>ensayos</i>	58
2.2.4. <i>Factores que afectan a la fotodegradación fotocatalítica</i>	63
2.2.4.1. Efecto de la concentración inicial de colorante.....	64
2.2.4.2. Efecto de la concentración de carga de fotocatalizador.....	64
2.2.4.3. Efecto del pH.....	65
2.2.4.4. Efecto de la intensidad de luz y del tiempo de irradiación.....	67
2.2.4.5. Efecto de los oxidantes.....	68
2.2.4.6. Efecto de los ácidos húmicos, iones naturales y disolventes.	69
Referencias.....	71
 CAPÍTULO 3-METODOLOGÍA, TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y OBJETIVOS.....	 74
3.1 Metodología sol-gel.....	76
3.2 Métodos de caracterización de las muestras obtenidas.....	86
3.2.1. <i>Espectroscopia UV-Vis-NIR por reflectancia difusa</i>	86
3.2.2. <i>Difracción de rayos X</i>	91
3.2.3. <i>Picnometría de gases. Método BET</i>	95
3.2.4. <i>Medida del brillo</i>	101
3.2.5. <i>Medida de la rugosidad</i>	101
3.2.6. <i>Microscopia electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM)</i>	102
3.2.6.1. Microscopio electrónico de transmisión (TEM).....	104
3.2.6.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	106
3.2.7. <i>Seguimiento de la cinética de fotodegradación</i>	110
3.2.8. <i>Carbono orgánico total (COT) y demanda química de oxígeno.</i>	113
3.2.8.1. Carbono orgánico total (COT).....	113
3.2.8.2. Demanda química de oxígeno (DQO).....	114
3.3 Objetivos.....	115
Referencias.....	117

CAPÍTULO 4-DISCUSIÓN Y RESULTADOS..... 120

4.1	Caracterización de los polvos cerámicos: Anatasa, silicato de circonio y fritas convencionales.....	122
4.1.1.	<i>Anatasa</i>	122
4.1.2.	<i>Silicato de circonio</i>	131
4.1.3.	<i>Polvos de fritas convencionales</i>	136
4.2	Vidriados sol-gel.....	143
4.2.1.	<i>Vidriados monofásicos binarios de sílice dopada con metales de transición</i>	143
4.2.1.1.	Tratamiento de carbonización (300°C).....	154
4.2.1.2.	Tratamiento de estabilización (500°C).....	157
4.2.2.	<i>Vidriados multicomponente asimilables a los vidriados convencionales obtenidos por vía sol-gel de base borosilicato de cinc y potasio</i>	162
4.3	Dopado con agentes modificadores del <i>band-gap</i>	172
4.3.1.	<i>Efecto del dopado con vanadio o niobio</i>	172
4.3.1.1.	Capacidad fotocatalítica de geles monofásicos de óxido de titanio dopados con vanadio o niobio.....	173
4.3.1.2.	Capacidad fotocatalítica del vidriado sol-gel SG4 dopado con vanadio o niobio.....	186
4.3.2.	<i>Efecto del dopado con estaño y antimonio</i>	194
4.3.2.1.	Efecto sobre la fotoactividad en el vidriado sol-gel SG4 al ser dopado con SnO ₂	197
4.3.2.2.	Efecto sobre la fotoactividad en el vidriado sol-gel SG4 al ser dopado con Sb ₂ O ₃	200
4.3.2.3.	Efecto sobre la fotoactividad en el vidriado sol-gel SG4 con la adición de SnO ₂ · Sb ₂ O ₃ = 1:1.....	204
4.3.2.4.	Efecto sobre la fotoactividad en el vidriado sol-gel SG4 con la adición de SnO ₂ · Sb ₂ O ₃ (1: x, x = 0.02; 0.04; 0.08).....	208
4.4	Adición de agentes de desvitrificación al vidriado SG4.....	212
4.4.1.	<i>Fotoactividad del vidriado sol-gel modificado con agentes de desvitrificación</i>	212
4.4.1.1.	Modificación de SG4 con cantidades crecientes de ZrO ₂	219
4.4.1.2.	Modificación de SG4 con cantidades crecientes de TiO ₂	223
4.4.2.	<i>Desvitrificación de los vidriados y efecto en su fotoactividad</i>	231
4.4.2.1.	Fotoquímica de vidriados esmaltados sobre soporte cerámico que desvitrifican fase circona, ZrO ₂	232
4.4.2.2.	Fotoquímica de un vidriado que desvitrifica fase circón, ZrSiO ₄	240
4.4.2.3.	Fotoquímica de vidriados esmaltados sobre soporte cerámico que desvitrifican fase titanita, CaTiSiO ₅	249
	Referencias.....	256

CAPÍTULO 5-CONCLUSIONES..... 260

ABREVIATURAS

ARPA	Agenzia Regionale Prevenzione Ambientale
ATD-TG	Análisis Térmico Diferencial-Termogravimétrico
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BOE	Boletín Oficial del Estado
CI	Carbono Inorgánico
CIJ	Continuous Ink-Jet
CL50	Concentración Letal al 50%
CMR	Carcinogenic, Mutagenic and Reproduction hazardous substance
CMYK	Sistema de coloración Cian, Magenta, Amarillo, Negro
COT	Compuestos Orgánicos Totales
COV	Compuesto orgánico volátil
CRT	Tubo de Rayos Catódicos
CT	Carbono Total
CTAB	Bromuro de cetiltrimetilamonio
DBO5	Cantidad de oxígeno consumido a los 5 días
DIN	Organismo Alemán de Normalización
DOD Ink-jet	Drop on demand Ink-Jet
DRX	Difracción de Rayos X
DQO	Demanda Química de Oxígeno
EC50	Concentración Efectiva al 50%
EDX	Análisis por dispersión de energía por rayos x
HDTA	Cloruro de Hexadeciltrimetilamonio
I+D+i	Investigación, Desarrollo e innovación
IR	Infrarrojo
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LD50	Dosis letal para el 50% de la población total
LPAA	Ley de Protección del Ambiente Atmosférico
NPOC	Non-purgeable Organic Carbon
PBT	Persistent, Bioacumulable and Toxic substance
PCP	Pentaclorofenol
PIB	Producto Interior Bruto
PIJ	Piezoelectric Ink-Jet
PM10	Partículas solidas o líquidas dispersas en la atmósfera de entre 2,5 y 10 µm
PVC	Cloruro de polivinilo
RAMINP	Reglamento de actividades molestas, insalubres, nocivas y peligrosas
RD	Real Decreto
RDS	Etapla limitante de la reacción
SDS	Sodiododecilsulfato
SECV	Sociedad Española de Cerámico y Vidrio
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
SIPS	Synchronized Inline Printing System
TEM	Microscopia Electrónica de Transición
TEOS	Tetraetilortosilicato
TIJ	Thermal Ink-Jet
UV	Radiación Ultravioleta

UV-V /	Espectrofotometría de ultravioleta-visible /
UV-Vis-NIR	Espectrofotometría de ultravioleta-visible-infrarrojo cercano
vPvB	Very Persistent and very Bioacumulable sustance
ZrO ₂	Óxido de circonio
λ	Longitud de onda

CAPÍTULO 1

LA CERÁMICA PLANA VIDRIADA

Nathan Rosenberg, profesor del Departamento de Economía de Stanford (EEUU), experto en políticas de innovación, reflexiona sobre el hecho de que la economía española sea la quinta de Europa en PIB pero la catorce en I+D+i, por lo que concluye: *“Ustedes tendrán que cambiar de dirección. No podrán explotar nunca más la mano de obra barata, porque ya no lo es. Si no desarrollan nuevos productos y los incorporan después a procesos industriales, van a tener problemas. Van a sufrir”*.

Las autoridades españolas optaron por el fomento de la investigación en el seno de las empresas mediante la deducción de los gastos en I+D+i del impuesto de sociedades a través del *Artículo 33 de la Ley 43/1995 de 27 de diciembre*. La realización de actividades de investigación y desarrollo da derecho a practicar una deducción de la cuota íntegra del 20 por 100 de los gastos efectuados en el período impositivo por este concepto. De acuerdo con este artículo 33, se considerará *investigación* a la *“indagación original y planificada”* que persiga descubrir nuevos conocimientos y una superior comprensión en el ámbito científico o tecnológico, y se considera *desarrollo* a la *“aplicación de los resultados de la investigación o de cualquier otro tipo de conocimiento científico para la fabricación de nuevos materiales o productos o para el diseño de nuevos procesos o sistemas de producción, así como para la mejora tecnológica sustancial de materiales, productos, procesos o sistemas preexistentes”*. La certificación de estos gastos se estableció por el *Real Decreto 1432/2003 (BOE 29-11-2003), de 21 de noviembre*, que regula la emisión por el ministerio competente de informes motivados relativos al cumplimiento de requisitos científicos y tecnológicos, a efectos de la aplicación e interpretación de deducciones fiscales por actividades de investigación y desarrollo e innovación tecnológica. Asimismo, la innovación se certifica a través del sistema de certificación normalizado 166002.

1. La cerámica plana vidriada.

Así las cosas en 2005, la subvención a la innovación en España en 2005 era muy interesante. La ayuda final, en dólares por dólar invertido, en I+D+i en ese año es la indicada en la Tabla 1.I.

Tabla 1.I. Ayuda final en dólares por dólar invertido en I+D+i en 2005.

PAÍS	AYUDA EN I+D+i (dólares por dólar invertido)
Portugal.	0,355
España	0,163
UK	0,096
EEUU	0,090
Italia	0,026
Alemania	0,026
Holanda	0,003

El resultado de esta situación fue el reclamo para que la I+D aparentemente española fuera realizada por filiales multinacionales que trasladaron sus centros de investigación. Como resultado, el gobierno pretendió eliminar paulatinamente las ayudas hasta 2012, pero por ahora se mantiene el 50% de subvención a personal.

Sin embargo, la innovación es sustancial para la internacionalización de la empresa en una deslocalización racional. *Jacinto Soler de Hispachina Consulting*, recoge el dato de que sólo un 0,04% de empresas asentadas en China e India son españolas, suponiendo sólo el 1% de la inversión en el extranjero, aunque con tasas de crecimiento próximas al 10% (comparando con Alemania que suponen el 20%). Total, 101 empresas (78 en china, 23 en India, 22 en Japón). En general, la multinacional española valora más hispanoamérica al considerar China e India como países de alto riesgo y de mayor dificultad en la relación cultural y sociológica.

Innovación proviene del latín *innovare* que significa, acto o efecto de innovar, tornarse nuevo o renovar, introducir una novedad. Supone la preexistencia de algo que ahora se modifica, altera, cambia, muda, transforma, transmuta, varia, corrige, rectifica..., en definitiva innovar es hacer lo mismo de otra manera, mejor. Algunos autores entienden que la innovación de una región está asociada a desarrollos de investigación (I+D), de manera que la innovación es medida a través del número de patentes y otros modelos de utilidad. Desde esta perspectiva, la Comunidad Valenciana es la tercera región española en solicitud de invenciones detrás de Cataluña y Madrid. En 2006, se presentaron 831 solicitudes de patentes y modelos de utilidad, así como 5677 marcas registradas a la *Oficina Española de Patentes y Marcas*. En la actividad inventiva (relación de número de solicitudes y habitantes de la región), también es la tercera, pero detrás ahora de Cataluña y Navarra, con 200 solicitudes por millón de habitantes, siendo en el conjunto de España, para ese año, de 141.

Sin embargo, la innovación es más que patentes y modelos de utilidad, en palabras de *E.M. Rogers*, "*es una idea, práctica u objeto que es percibido como nuevo por un individuo u otra unidad de adopción*" o la "*materialización de los avances que se derivan del conocimiento acumulado y que se concreta en la creación, introducción o venta y difusión de nuevos y mejorados procesos, productos, procedimientos en la sociedad*". Pudiendo hablarse de innovación de sistemas, capacidades, posibilidades y funcionalidades (1).

Desde esta perspectiva, la cerámica plana vidriada industrial europea se desarrolla en dos *clusters* o entramados empresariales interactivos localizados en el entorno de *Sassuolo* (Italia) y en el de Castellón (España). Ambos distritos, conforman cada vez un conjunto europeo más interrelacionado frente a las producciones en distritos emergentes de Latinoamérica y Asia. Se trata de un sector que ha basado su desarrollo en la innovación tecnológica de carácter profundo en sistemas de cocción (transición de

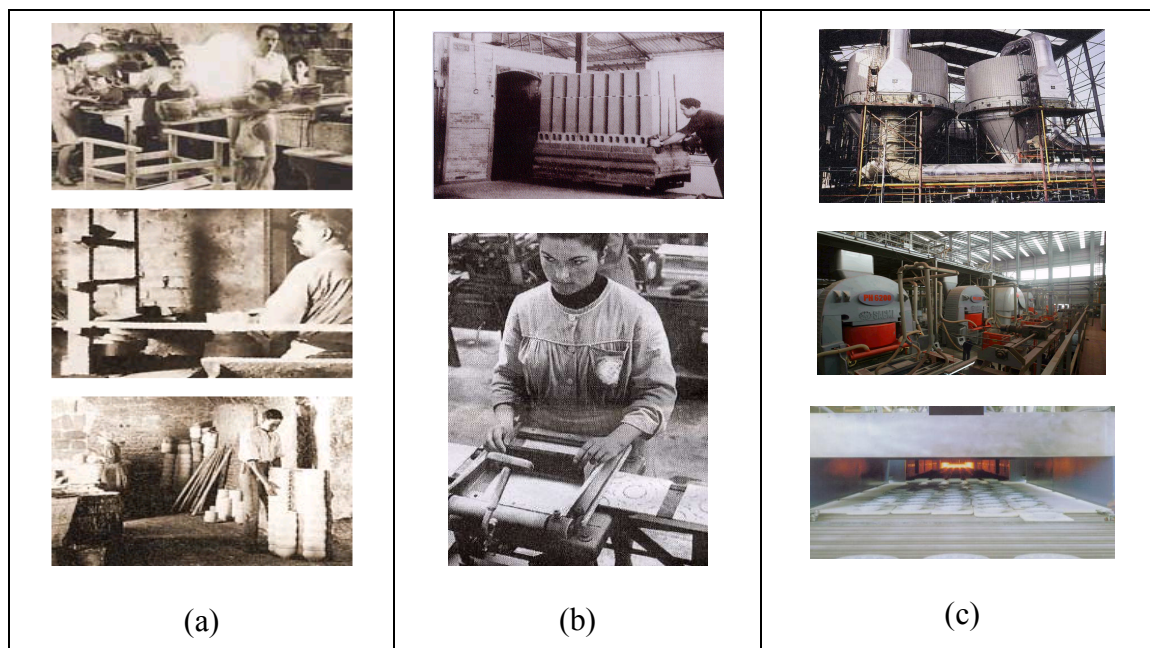
1. La cerámica plana vidriada.

los hornos morunos, al horno túnel y al horno monoestrato de alta eficiencia energética). También, en sistemas de decoración, prensado y secado. Si bien la innovación en maquinaria y equipamiento ha sido siempre italiana, la atribuida al proceso es compartida, y la asociada a vidriados es claramente española, al radicar en el distrito de Castellón las principales empresas de fritas y esmaltes del mundo. Es importante destacar en este sentido el desarrollo de la tecnología de monococción porosa por la que *Torreid S.A.* recibió un *alfa de oro* en 1985 (2, 3) o el inicio por *Todagrés S.A.* del proceso de atomización de polvo de arcilla (*spray drying*) en 1979, ejemplo directo de innovación horizontal ya que se trasladó desde la experiencia en el conformado de polvos en alimentación, caso de la leche en polvo o el café instantáneo, un proceso que diferencia la producción de Castellón y de Sassuolo, donde se había optado por sistemas vía seca (4, 5) (véase Figura 1.1).

A pesar del peso de la innovación en el sector industrial de la cerámica plana vidriada, ésta no destaca ni por cantidad ni calidad de patentes y modelos de utilidad, muchas veces por considerarlas poco efectivas. Sin embargo, recientemente el interés por la utilización de estas herramientas ha aumentado y se ha concretado en un cierto desarrollo de las mismas.

La búsqueda de nuevos nichos de venta y aumentos del valor añadido en el producto requieren un esfuerzo en innovación en la producción de la cerámica que se centra en el desarrollo de nuevas capacidades y prestaciones de los materiales, que les permitan competir con el parqué o la piedra natural, así como nuevas posibilidades y funcionalidades que permitan que las baldosas colonicen hábitats y localizaciones nuevas en el campo de la industria y los servicios. La innovación ha sido y debe ser el camino hacia la viabilidad y sostenibilidad de la cerámica vidriada europea.

Figura 1.1. La etapas cerámicas: (a) producción artesanal (Cerámica Imola-Italia), (b) producción tradicional con horno túnel y serigrafía, (c) producción actual: atomizador, prensa hidráulica y horno monoestrato



La innovación en la cerámica plana vidriada siempre ha redundado en mejoras ambientales. Las cuatro grandes revoluciones innovadoras en el sector que han redundado en las mejores tecnologías disponibles bien pueden ser: (a) la introducción de la monococción con horno monoestrato (inductora de una gran mejora en la eficiencia energética y en la eliminación del peligroso plomo en los esmaltes); (b) la introducción de sistemas de preparación de granulados cerámicos para prensa (es el caso del atomizado cerámico asociado a cogeneración así como la reducción de materiales y las tecnologías de vía seca en la preparación de gránulos); (c) la introducción de prensas hidráulicas de alta potencia y la mejora en los sistemas de compactación (que inducen mejoras de ahorro energético al facilitar los procesos de sinterización térmica y sobretodo de reducción de materia prima en el conformado por unidad de superficie); (d) el desarrollo de técnicas de decoración más eficientes con los materiales como fue

1. La cerámica plana vidriada.

en un principio el sistema de serigrafía (*silk screen printing*) y en la actualidad la decoración mediante chorro de tinta (*ink-jet*).

1.1. MONOCOCCIÓN CON GAS NATURAL EN HORNO MONOESTRATO.

La necesidad de materiales cerámicos en la reconstrucción de viviendas en tiempos de la posguerra, con los llamados *planes de la vivienda*, y sobretudo el *boom* turístico de los primeros años 60, inducen la necesidad de acometer grandes producciones a precios competitivos y con mejor calidad que la cocción discontinua e integral en horno moruno. Esto se consiguió en Italia en los años 50, mediante la utilización del horno túnel, hecho que desató una fuerte crisis de reconversión del sector en España, al irrumpir en el mercado el producto italiano. Entre 1965 y 1968, cerraron el 20% de las empresas que no pudieron reconvertirse a la nueva tecnología continua y parcialmente especializada: aparecen las cooperativas para fabricar el bizcocho como *Azuliber*, *Inalco*, *Taulell* y otras, las esmalteras o fundidoras para fabricar fritas como *Torreced* o *Esmalglass*, o la llegada de la primera multinacional del sector de esmaltes cerámicos *Ferro Enamel*, así como de los colorificios, que se dedicaban en exclusiva a la producción de pigmentos cerámicos, inicialmente localizados en Manises (*Elcom*, *Lahuerta...*), por último el desarrollo tímido de la industria de maquinaria cerámica y auxiliar de mantenimiento que nace muy dependiente del sector italiano del que todavía no ha conseguido liberarse.

Para este cambio tecnológico se intentaron combustibles pintorescos como el serrín fluidizado inyectado, sin embargo, fue necesario abandonar el combustible base de biomasa de siempre en favor del *fuel-oil* más estable y manipulable.

Esta producción, con tecnología *tradicional* permitió triplicar la producción de los distritos cerámicos de *Sassuolo* y Castellón que pasaron de 80 Mm²/año y 21 Mm²/año en 1966, respectivamente, a producciones de 255 y 66 Mm²/año en 1976.

La producción de esta etapa utilizaba esmaltes de base plúmbica, apareciendo dos problemas ambientales importantes asociados a la producción cerámica: la contaminación atmosférica inducida por la combustión del *fuel-oil* y la contaminación por plomo.

La utilización de *fuel-oil*, que es una de las fracciones residuales de la destilación del petróleo, genera fuertes emisiones fundamentalmente de partículas y SO₂. Estas emisiones son importantes aunque inferiores a las que se hubieran generado para realizar la misma producción con biomasa tradicional. Esta contaminación tuvo poca trascendencia en España, donde la producción era todavía poco significativa aunque concentrada y la primera norma sectorial sobre ambiente atmosférico data de 1972 con la *Ley de protección del ambiente atmosférico*, LPAA 38/1972, desarrollada mediante el reglamento 833/1975 y la *Orden Ministerial de 18 de Octubre de 1976 sobre prevención y corrección de la contaminación atmosférica de origen industrial*.

El reglamento 833/1975 imponía un máximo de emisión de 150 mg/Nm³ en partículas y 4300 en SO₂ a partir de 1982, además, la tremenda conmoción política de la transición española no fue precisamente el mejor marco para el control administrativo de las industrias más allá de las consideradas tipo A en el nomenclator del *Reglamento de actividades molestas, insalubres, nocivas y peligrosas de 1961 (RAMINP)*, donde la industria azulejera apareció clasificada dentro del tipo B. En Italia, con producciones mucho más elevadas y también concentradas en un distrito poco extenso, la aplicación

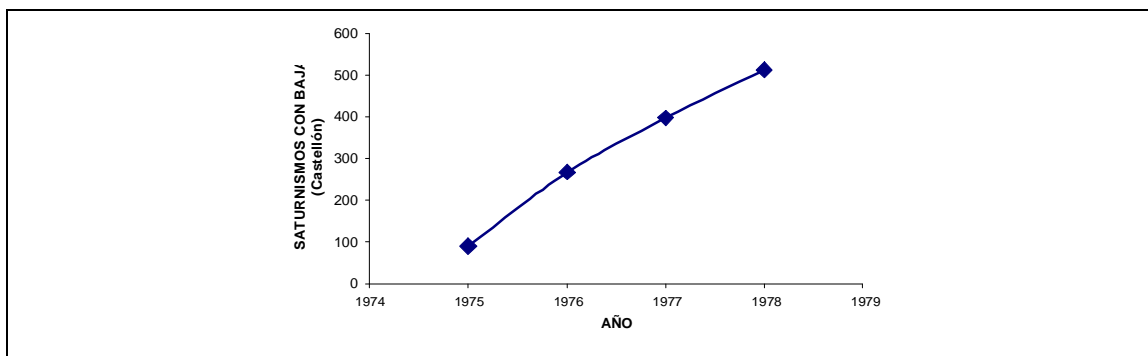
1. La cerámica plana vidriada.

de restricciones ambientales y la obligación de establecer sistemas de corrección obligó a la industria a pensar en reducciones de costes de depuración.

Asimismo, la utilización de esmaltes con plomo produjo un serio problema, no sólo ambiental, dado que las emisiones de plomo de la industria azulejera y de esmaltes cerámicos competían con las emisiones de plomo de las gasolinas de los motores de explosión, que utilizaban el plomotetraetilo como aditivo antidetonante, sino también de higiene laboral. En 1975, el número de bajas laborales de empleados del sector azulejero por *saturnismo* fue de 90, y creció linealmente hasta 512 en 1978, sobre una masa laboral, en esos años, en torno a 14.000 personas (6). El plumbismo, era una seria amenaza para el sector (Figura 1.2).

La madurez de la tecnología y su estabilidad, llevó a la producción cooperativa en algunos casos y a la especialización en otros del bizcocho o soporte poroso: *Azuliber*, *Taulell o Pavigres*, son ejemplos de este tipo de empresas nacidas para prestar servicio de soporte cocido a sus asociadas y a otros clientes especializados en la segunda cocción de “fino”.

Figura 1.2 Evolución de las cifras de bajas laborales por plumbismo en la década de los 70 (6).



La asociación gas natural-monococción en monostrato introducida entre 1976-1986, presentó importantes ventajas que se impusieron sobre la cocción tradicional en horno túnel (1, 7):

- (i) un importante ahorro energético, no asociado al coste del combustible (el precio del gas natural se fija en función del coste del crudo de petróleo), sino a la disminución de la carga bruta en cocción ya que no son necesarias las cacetas refractarias.
- (ii) alto control de la atmósfera del horno que permitía una alta reproducibilidad del producto, con pocas bajas de producción.
- (iii) ahorro en materiales (la eliminación de cacetas y las placas de refractario así como la disminución de residuos de producto desclasificado).
- (iv) permitía una alta flexibilidad en la producción, en relación con la posibilidad de producir cualquier formato, que en horno tradicional se había diversificado, pero sobre la base de intercambiabilidad de dimensiones de las cacetas y/o placas de refractario (20x30, 15x20 con 20x20, 15x15), y también referida a la posibilidad de apagado-encendido rápido del horno que le confiere alto interés en eventualidades excepcionales,
- (v) una drástica disminución de las emisiones. El gas natural tiene una composición media de metano CH_4 86%, etano 7,6%, propano 2,4% y

1. La cerámica plana vidriada.

butano 1%, además de nitrógeno 3%, en una proporción másica C/H=3. En cambio, el *fuel-oil* presenta una alta proporción en carbono, en torno a C/H=8 y sobretodo una alta proporción en azufre, del orden del 2,7% en el *fuel-oil* nº1 y 3,6% en el nº2. La biomasa tampoco presenta azufre en proporción significativa, inferior al 0,1%. El resultado es una menor proporción y variedad de compuestos orgánicos no quemados, SO₂ y una menor cantidad de CO₂ emitido por unidad de energía producida.

- (vi) eliminación del plumbismo. La nueva tecnología tenía serias dificultades con la producción de materiales cerámicos con soportes porosos, producidos con pasta roja hasta ese momento, tanto en Italia como en España, de hecho, Italia, que dominaba fundamentalmente el sector de pavimento cerámico, se decantó hacia producciones gresificadas en monococción y decidió utilizar arcillas blancas no carbonatadas. Los esmaltes de plomo no son utilizables a las temperaturas de cocción del gres de pasta roja, decayendo su uso de forma drástica y con él la del plumbismo: entre 1989 y 1993 no hay bajas por saturnismo en el sector, en 1994 hay 3 y en 1995 se constatan ya 4 iniciándose un ascenso paulatino asociado con la introducción de plantas de piezas especiales cocidas en tercer fuego que utilizan esmaltes plúmbicos.

1.2. SISTEMAS DE PREPARACIÓN DE GRÁNULOS.

Aunque la extrusión es una metodología significativa en el conformado de materiales de la cerámica plana vidriada, no es menos cierto que el prensado es el método de conformado mayoritario. Los métodos tradicionales de preparación de polvos para ser conformados en piezas cerámicas por prensado fueron en vía húmeda en los procesos artesanales (Figura 1.3), pero en la metodología actual conviven la preparación de granulados en vía húmeda o atomizado (*spray-drying*), ya mencionado anteriormente (9), con los modernos granulados vía seca (10).

Los polvos atomizados se obtienen por un proceso de secado de una suspensión acuosa de la pasta cerámica (barbotina) que, pulverizada en finas gotas, entra en contacto con aire caliente para producir un producto sólido de bajo contenido en agua. El contenido en humedad presente en la barbotina, oscila entre 0,30-0,45 kg agua / kg pasta seca, tras el proceso de atomización la humedad se reduce a 0,05-0,07 kg de agua / kg de sólido seco. En el proceso de secado por atomización (Figura 1.3), la barbotina procedente de las balsas de almacenamiento de las plantas de molienda (unidad 1 en Figura 1.3.b), con un contenido en sólidos entre el 60 y el 70 %, y con una viscosidad adecuada (alrededor de 1000 cP), es bombeada por medio de bombas de pistón (unidad 2 en Figura 1.3.b) al sistema de pulverización de la barbotina (unidades 3 y 4 Figura 1.3.b) que es secada por el frente de aire caliente a 350-500°C (entrada superior y ventilador en unidades 5 y 6 Figura 1.3.b). Las partículas son eliminadas mediante un ciclón y un colector de mangas en serie (unidades 6 y 9 en Figura 1.3.b).

El tiempo de residencia de las gotas en el atomizador es muy corto, en 4-6 segundos el fuerte gradiente térmico barbotina-aire provoca la instantánea vaporización del agua que ejerce una potente presión en el interior del gránulo, provocando una bolsa

1. La cerámica plana vidriada.

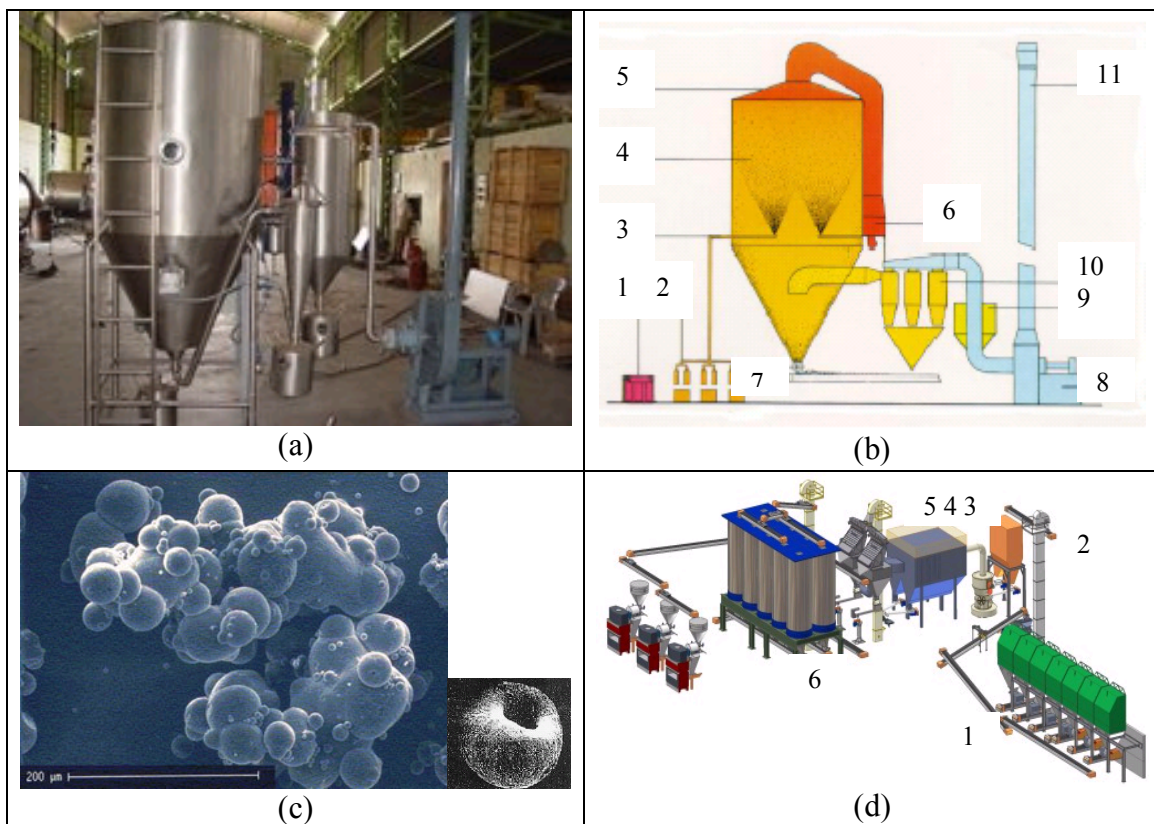
de expansión que abre un pequeño orificio que facilita la evacuación del vapor produciendo gránulos esféricos porosos huecos (Figura 1.3.c-Izquierda) que se deben mantener aislados evitando la aglomeración excesiva (Figura 1.3c-Derecha). Entre las fortalezas ambientales de este procesado cabe destacar:

- (i) reducción de bajas: obtención de gránulos más o menos esféricos, huecos y granulometría uniforme, la elevada fluidificación de los polvos permite un eficaz llenado de los moldes de prensa así como el conformado por prensado de piezas de gran formato, disminuyendo las bajas y ahorrando, por tanto, en materiales.
- (ii) reducción de operaciones y por tanto de residuos: el secado y la granulación se desarrollan simultáneamente en el mismo equipo con un control operacional de las variables muy simple aunque adaptado a las limitaciones de la instalación.
- (iii) carácter continuo del proceso; la total automatización redundante en la disminución de pérdidas y gestión de restos de limpieza.
- (iv) eficiencia energética: aunque el coste energético de la atomización es muy elevado se ajusta con el aprovechamiento del calor de los gases residuales en los secaderos y generación eléctrica mediante la implantación de turbinas de cogeneración.

De forma alternativa, se puede desarrollar la obtención de granulados aptos para prensado mediante un proceso vía seca que comporta las siguientes etapas (10), véase Figura 1.3.d:

1. Secado de las materias primas con humedad superior al 20%.
2. Dosificación de los componentes de la pasta con sistemas de pesado.
3. Molienda primaria de pre-refino.
4. Molienda de refino/secado/selección granulométrica
5. Tamización de control y desesferización
6. Homogenización, humidificación/granulación con control de la humedad.
7. Almacenamiento y alimentación de prensas con homogenizador a tamiz rotatorio.

Figura 1.3. (a) Atomizador cerámico artesano; (b) esquema de un atomizador; (c) agregación indeseada de gránulos y gránulo aislado visionados por microscopia electrónica de barrido, (d) esquema de una instalación de granulado por vía seca.



1. La cerámica plana vidriada.

En la Tabla 1.II se comparan los dos tipos de granulados desde la perspectiva de los consumos:

Tabla 1.II. Comparación de Consumos Granulados (fuente ACIMAC).

	VÍA SECA	VÍA HÚMEDA
Agua (l/t)	36	266
Consumo eléctrico (kWh/t)	15	40
Gas Natural (m ³ /t)	5 (12% humedad)	45

Los datos de esta tabla, ponen de manifiesto la fortaleza del método de granulación vía seca frente al de vía húmeda. Sólo la cogeneración puede hacer competitiva la atomización desde la perspectiva de consumo energético. La preponderancia de los métodos vía húmeda en el distrito de Castellón comporta dos hechos ambientales de relevancia:

(a) Una cierta prevalencia de partículas sedimentables y *PM10* en el distrito de Castellón, al comparar los datos con los del distrito italiano de *Sassuolo*, aún cuando en los dos distritos cerámicos se superan los límites europeos. Así, los datos de la *ARPA* (*Agenzia Regionale Prevenzione Ambientale*) de *Emilia Romagna* (área *Aglomerato R5-MO* que corresponde al distrito cerámico) indica 50 excesos del límite de 50µg/Nm³ (promedio diario) en la estación de *Fiorano Modenese* para el año 2007. De forma similar la *Consellería de Medio Ambiente de la Generalitat Valenciana*, en su estudio para 2006, en el área *ES1003 Mijares-Penyagolosa* (*A. Costera*) que incluye el distrito cerámico, indica 63 excesos del anterior límite en Alcora, con un promedio anual de 37,9 µg/Nm³, y 19 en Vila-real donde con 40,2 µg/Nm³, se supera ligeramente el límite anual de 40 µg/Nm³. La estación de Burriana, con 25, presenta tasas altas de arsénico en el particulado 4,23 ng/Nm³, no superando el límite previsto para 2013 de 6 ng/Nm³.

Los datos pendientes de interpretación oficial de 2007 indican (a falta de datos durante 60 días) 35 excesos en *PM10* horarias en Alcora y 128 excesos en Almazora (a falta de datos para unos 90 días). Si bien en ambas situaciones son similares, el entorno del distrito italiano, presenta datos de peor calidad (las estaciones de la vecina *Modena*, fuera del distrito, presentan 120 excesos en *PM10*). Este entorno industrial diferente al cerámico, también se pone de manifiesto con peores datos relativos de presencia de NO_2 en el distrito italiano que en el español (aunque en este caso, nunca se superan los límites arbitrados por la Unión Europea). Así, Alcora y Almazora presentan los datos más altos en el distrito español (24 y 23 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ en máximo promedio horario del día respectivamente, frente a 11 de Onda) frente a valores de entre 50-170 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ medidos en la estación de *Sassuolo*, aunque sin superarse en ninguno de los dos distritos ni los valores máximos horarios en un día de 230 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ en 2007 ni el anual de 40 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ en ningún caso (10). *Ranzi Andrea*, de *ARPA de Emilia Romagna*, anteriormente indicada, manifiesta que el estudio epidemiológico sobre las perturbaciones respiratorias en niños de escuela elemental en tres áreas de la región de *Emilia Romagna* que incluye el distrito cerámico y denominado “*l’AIRE*”, confirma que en el área industrial del distrito cerámico de *Sassuolo*, se detectan tasas de patologías respiratorias más elevadas asociadas al mayor grado de contaminación atmosférica (11). En el distrito español no hay datos epidemiológicos al respecto.

(b) La incorporación de atomizadores y sistemas de cogeneración asociados a la fabricación de azulejos al mercado de derechos de la *Directiva 2003/87 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 13 de octubre de 2003*, por la que se establece un régimen para el comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero en la Comunidad. La fabricación de baldosas propiamente dicha queda excluida del mercado de derechos por no superar el umbral del epígrafe 1.8 del Anexo I de la directiva: “Instalaciones para la fabricación de productos cerámicos mediante horneado, en particular de tejas, ladrillos, ladrillos refractarios, azulejos, gres cerámico o porcelanas,

1. La cerámica plana vidriada.

con una capacidad de producción superior a 75 toneladas por día, y, una capacidad de horneado de más de 4 m³ y de más de 300 kg/m³ de densidad de carga por horno”. El horno monoestrato no permite densidades de carga superiores a 300 kg/m³ por horno.

Así, el sector de baldosas español tiene asignadas en el *Plan 2005-2007*, 0.875 MtCO₂eq/año (la asignación efectiva en 2005 fue de 0.908 MtCO₂eq/año) y en el *Plan 2008-2012*, 1.438 MtCO₂eq/año, el aumento se debe a que ahora el sector de azulejos y baldosas incluye los atomizadores, dispositivos que en el *Plan 2005-2007* se clasificaron como instalaciones del *epígrafe 1.c de la Ley*. Habría que sumar unos 0,5 Mt de CO₂ a las emisiones y asignaciones 2005-2007 con el objeto de comparar con la asignación en el *Plan 2008-2012*. El distrito cerámico italiano, con baja presencia de la atomización y cogeneración asociada, está excluido del mercado, sólo se asignan 0,8 MtCO₂eq/año para el conjunto general de cerámica (*impianti di produzione di ceramica e laterizi*) (12).

1.3. PRENSAS DE ALTO RENDIMIENTO.

El procedimiento predominante de conformación de las piezas es el prensado en seco (5-7% de humedad), mediante el uso de prensas. En la Figura 1.4 se presenta la evolución de las prensas desde las manuales de principios de siglo XX, las de fricción utilizadas en los años 50-60 y las hidráulicas que irrumpieron en los años 70 del pasado siglo. Este procedimiento de formación de pieza opera por acción de una compresión mecánica de la pasta en el molde y representa uno de los procedimientos más económicos de la fabricación de productos cerámicos de geometría regular.

El sistema de prensado se basa en prensas oleodinámicas que realizan el movimiento del pistón contra la matriz por medio de la compresión de aceite y presentan una serie de características como son: elevada fuerza de compactación, alta

productividad, facilidad de regulación y constancia en el tiempo del ciclo de prensado establecido.

La evolución del molde ha ido paralela a la evolución tecnológica del proceso de fabricación de baldosas cerámicas y, como es lógico, estrechamente ligada a la de las prensas. Desde las primeras prensas manuales, el molde ha experimentado muchos cambios, aunque es posible identificar dos importantes transformaciones: la primera tiene lugar con la automatización del proceso de prensado y coincide en el tiempo con la primera reconversión industrial, a principios de los años 60. Es quizás, la más profunda transformación del molde para baldosas, ya que afecta a su propia concepción, pues se pasa del compuesto por caja y punzones de las prensas de husillo y eléctricas, a los más complejos tipo espejo y penetrantes (donde la cara lisa la conforma el punzón inferior y el relieve del dorso, el superior en los penetrantes, en los moldes espejo es a la inversa), cuya estructura se ha mantenido hasta la actualidad. El factor que determinó esta profunda transformación es, sin ninguna duda, la automatización de la extracción de la baldosa prensada, que hasta entonces se realizaba manualmente mediante un mecanismo a pedal que accionaba el punzón inferior. La introducción de los extractores a muelles con los pistones hidráulicos para la primera y segunda caída de platos obligó a la adaptación del molde y permitió, por otra parte la fabricación de moldes con varias salidas, lo que supuso, junto a la gran velocidad de estas prensas y la reducción del número de operarios necesarios para su manipulación, un importante aumento en la productividad de la planta (13.a).

Además, las prensas se han desarrollado mucho en los últimos años y son equipos con automatismos muy sofisticados fácilmente regulables y muy versátiles. El molde para el prensado en seco es un complicado sistema pensado para trabajar a altas presiones y elevadas producciones. En la actualidad, es normal trabajar con prensas de más de 5.000 toneladas lo que da idea de la robustez del molde. Éste se fabrica en acero

1. La cerámica plana vidriada.

especial que debe estar cuidadosamente rectificado para evitar defectos en operación. En la Figura 1.4.b se presenta un molde con dos salidas. El punzón, normalmente calefactado (no aparece en la Figura 1.4b), tiene estampada la costilla o relieve de la parte inferior del azulejo. En la primavera de 2007, se instaló una prensa la *PH 7500 XXL* con un despeje de 2,450 mm y máxima fuerza de prensado de 7.500 toneladas, la más grande de las utilizadas en la compactación de azulejos. Esta prensa permite el prensado simultáneo de dos unidades de 800x800 mm de gres porcelánico por ejemplo (13.b).

La prensa ya no es un objeto pasivo en la producción cerámica, al que se le pide sólo que conforme con alta productividad y sin defectos. Con la introducción de sistemas basados en la tecnología productiva del doble prensado se han desarrollado productos cerámicos, particularmente en gres porcelánico, dirigido a la imitación de productos naturales (mármoles, granitos, etc.), los cuales están constituidos por un soporte cerámico y un recubrimiento superficial oportunamente decorado. De esta forma, se ha ampliado la gama de los efectos realizables *en prensado*, sin afectar la productividad de las líneas.

En este sentido, el último desarrollo de esta tecnología, consiste en la realización de soportes cerámicos precompactados mediante un procedimiento continuo. Se evitan de esta manera, las limitaciones debidas a los tradicionales sistemas de carga y compactación, consiguiendo de esta forma una decoración total, también en el interior de la masa de la pieza. El nuevo proceso puede resumirse de la siguiente forma:

(a) alimentación de polvos mediante una cinta, con la posibilidad de obtener efectos en el interior de la masa (rayas coloreadas, piezas con tonos diferentes, etc.) actuando directamente sobre la deposición de los polvos en la cinta.

(b) pre-compactación continua del espesor de los polvos directamente sobre la cinta transportadora, hasta obtener valores de densidad y resistencia mecánica intermedios con respecto a la prensada final.

(c) corte en movimiento de la banda continua pre-prensada en formatos compatibles con la prensada final.

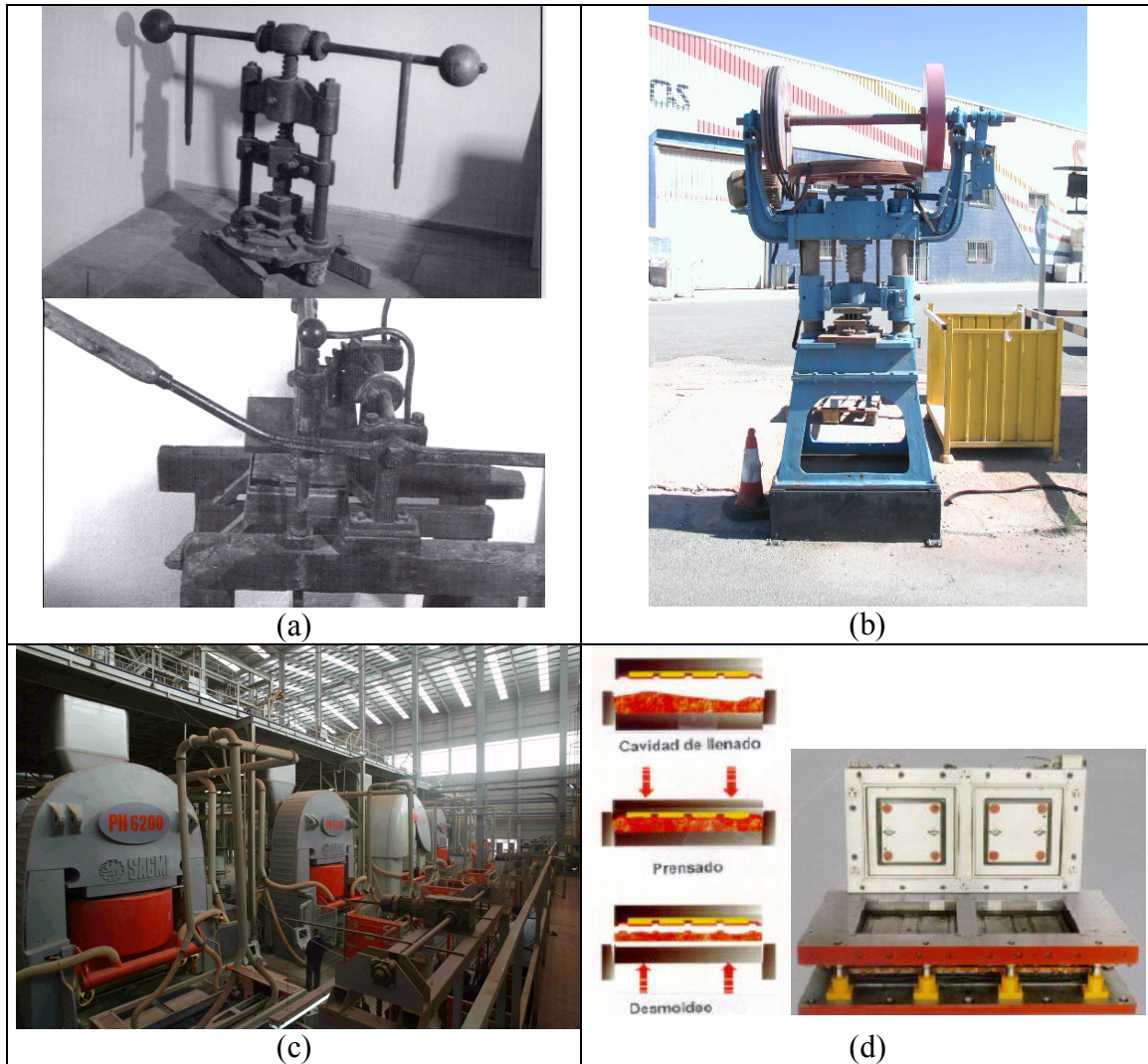
(d) decoración superficial de las piezas pre-compactadas, combinando las más variadas técnicas actualmente disponibles;.

(e) introducción en el molde y re-prensado de las piezas hasta valores de densidad y resistencia mecánica tipo.

(f) eventual reducción a formatos más pequeños mediante la operación de corte en crudo. El proceso permite fabricar láminas y baldosas cerámicas de cualquier dimensión y espesor, particularmente decoradas en la superficie y en el interior, a una elevada velocidad. Por otra parte, las posibles variaciones de los efectos estéticos son prácticamente ilimitadas, al no estar vinculadas ni a la forma ni a la dimensión de los sistemas de carga (13.b).

1. La cerámica plana vidriada.

Figura 1.4. Prensado: (a) prensas manuales de bolas y de palanca (1910, Museo del Azulejo, Onda), (b) prensa de fricción, (c) línea de prensado, (d) secuencia del prensado y molde.



1.4. DECORACIÓN DE ALTA EFICIENCIA: *INK-JET*.

La decoración *ink-jet* es una metodología muy reciente (14, 15, 16). En 1951, *Elmqvist* fue el primero en diseñar la primera aplicación práctica de la metodología *CIJ* (*Continuous Ink Jet*) para una cinta grabadora. *Winston* desarrolló el primer teletipo impreso por *CIJ* y en 1968, aparece la primera impresora comercial, la 9600 de *AB Dick*. En la antigua tecnología *CIJ*, una corriente continua de gotas de tinta conductoras de la electricidad se cargan eléctricamente y se lanzan sobre el sustrato, posteriormente se dispersan selectivamente por un campo eléctrico. El *DOD ink-jet* (*Drop On Demand*) fue desarrollado más tarde con el fin de producir únicamente las gotas necesarias. En la técnica *TIJ* (*Thermal Ink-Jet*), las gotas se forman a partir de la presión generada por las burbujas dentro de las boquillas mediante un mecanismo de calefacción local (véase Figura 1.5.a). Recientemente, en la técnica *PIJ* (*Piezoelectric Ink-Jet*), las gotas se producen por presión generada por la deformación de una pieza piezoeléctrica colocada en la boquilla cuando se aplica un campo eléctrico (Figura 1.5.b).

Las tintas *ink-jet* se utilizan en el diseño de materiales cerámicos avanzados aplicables en el mundo de la electrónica. La Figura 1.5.c muestra una estructura bidimensional fabricada con ZrO_2 por esta técnica con una resolución de $170 \mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$. Las tintas con un contenido de carga en sólido del 14% en volumen son modificadas a fin de obtener propiedades reológicas inusuales que permitan nuevos retos de diseño de materiales. Asimismo, se pueden fabricar estructuras tridimensionales fabricadas por aplicación directa de tintas *ink-jet*. La adecuación reológica de las tintas es fundamental, la metodología se describe en (17).

Tradicionalmente, esta tecnología se ha venido aplicando con buena acogida en decoración para el uso en sustratos no cerámicos tales como textil, papel,...

1. La cerámica plana vidriada.

básicamente empleando la técnica *TIJ* y con tintas orgánicas. En el caso de la decoración de piezas cerámicas esta técnica ha despertado un enorme interés debido a diversas ventajas tales como (18):

(a) Ausencia de contacto entre el aplicador y la superficie a decorar evitando muchas roturas y defectos de impresión por fricciones.

(b) Obtención de imágenes con alta resolución. La técnica *ink-jet* permite lanzar entre 2000-5000 gotas/cm² de forma estrictamente controlada. Empleando los métodos de serigrafía, calcografía o flexografía, la resolución se encuentra muy limitada. Además, las imágenes con calidad fotográfica pueden ser cuidadosamente reproducidas mediante una aplicación digital monitorizada.

(c) La baja resistencia mecánica de las piezas en crudo y la poca cantidad de esmalte que se necesita. Debido a la ausencia de contacto aplicador-superficie, disminuyen los problemas de fractura de las piezas en crudo, la resistencia está limitada únicamente a un valor que permita la adecuada manipulación de las mismas, además el espesor de la pieza puede también reducirse. El número de operaciones en la decoración se reduce muchas veces a una, debido a que se pueden aplicar cuatro colores al mismo tiempo. Asimismo, la reducción del peso de tinta depositada y la relativa baja concentración de agua disminuyen el tiempo de secado entre las sucesivas aplicaciones, así pues, la longitud de las líneas de esmaltación se acorta de forma drástica.

(d) La topografía de la superficie del azulejo no es una limitación, pudiéndose decorar superficies con numerosos relieves.

(e) La reducción de la cantidad de tinta necesaria (1g/m^2), elimina completamente las operaciones de reciclado de tintas y lavado de las mismas.

(f) La simplicidad del proceso de decoración, ya que se reduce a una única aplicación empleando simultáneamente los cuatro colores *CMYK* (*Cyan, Magenta, Yellow, Black*).

Las dificultades que se presentan en la aplicación de la *Ink-jet* en la industria cerámica se derivan de la necesidad de que las tintas presenten unas propiedades muy estrictas, básicamente son las siguientes:

(a) Una alta estabilidad, ya que la precipitación, aglomeración o cambios en la viscosidad pueden obstruir las boquillas.

(b) Se necesita un alto poder colorante debido a la reducción del peso de tinta depositada, de lo contrario, se produce la difusión y debilitamiento del color obtenido dando origen a una pobre decoración.

(c) Se requiere de un pH neutro con el fin de prevenir efectos de corrosión en las boquillas, sin embargo no se requiere conductividad debido a que en la tecnología *PIJ* o *TIJ* no es necesario, contrariamente a lo que ocurría con la técnica *CIJ* en la que era necesaria una capacidad de carga eléctrica de las gotas con el fin de producir su dispersión selectiva por un campo eléctrico.

1. La cerámica plana vidriada.

La producción de las cuatro tintas cerámicas *CMYK* (Azul, Rosa, Amarillo y Negro) técnicamente adaptadas a las técnicas *TIJ* está siendo intensamente investigada (18). La composición de cada una de las tintas se basa en tres mecanismos diferentes:

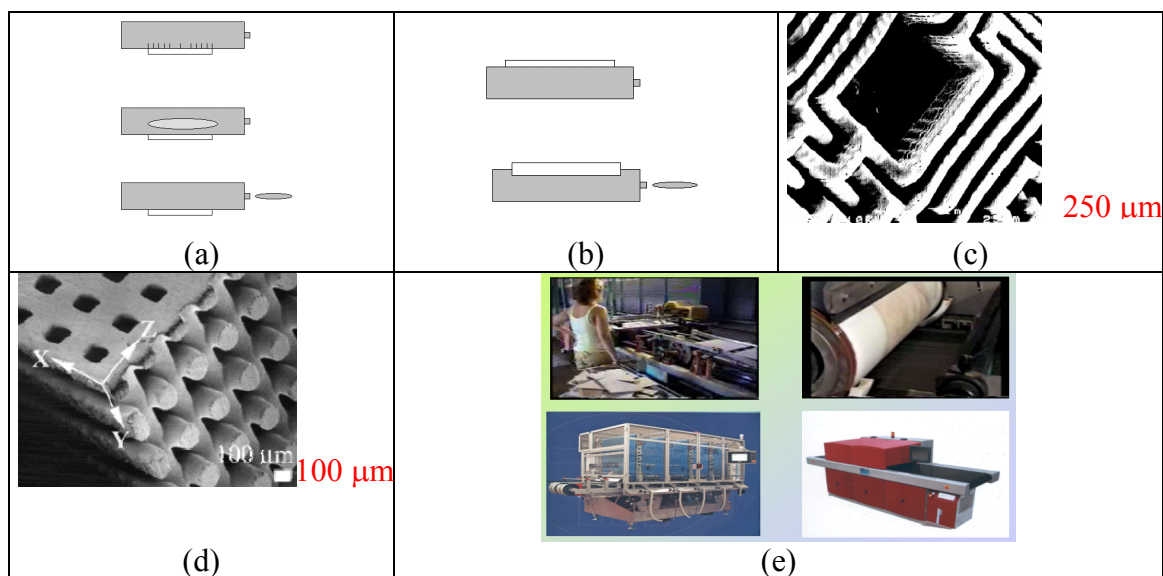
(A) Un sol formado por una mezcla de alquilalcóxidos o alcóxidos en un medio aquoorgánico.

(B) Nanopartículas de metales absorbidos en un sol de partículas estables de oxohidroxidocompuestos de Al, Ti, Sn, Zr.

(C) complejos inorgánicos estabilizados de iones metálicos en un medio acuoso-orgánico que se reduce a la forma metálica en el horno

La tecnología inicial fue desarrollada en el año 2000, recibiendo el *alfa de oro* de la *SECV (Sociedad Española de Cerámica y Vidrio)*, por *KERAJET* (19) que desarrolló la máquina de impresión y *Ferro co.* (Figura 1.5.a), que distribuyó las tintas de forma exclusiva hasta 2004 (20a). Posteriormente, la tecnología se ha desarrollado y los resultados de la aplicación de la tecnología *Ink-jet* se han puesto de manifiesto en los desarrollos de recuperación de cerámicas antiguas de *Fritta S.A.* (20e) y con la personalización de espacios, tanto interiores como exteriores, desarrollados por la firma *CERACASA* (20b) utilizando tecnología de tintas *InkCid* de *Torrecid S.A.* (20c) asociada a la tecnología de inyección de *Durst* (20d) con la máquina *Gamma 60* que recibieron sendos *alfas de oro* de la *SECV* en 2007 y 2005, respectivamente, por sus desarrollos de aplicación y tecnología de las tintas de forma respectiva.

Figura 5. Cerámica Ink-Jet: (a) Principio de la tecnología *TIJ* (*Thermal Ink-Jet*), (b) Principio *PIJ* (*Piezoelectric Ink-Jet*), (c) grabado bidimensional de ZrO_2 (14), (d) pieza tridimensional desarrollada por capas de rejillas apiladas integradas por diferentes suspensiones coloidales de microesferas de sílice-polietilenimina (15), (e) equipos de decoración: serigrafía, calcografía, flexografía e ink-jet.



La máquina *Durst Gamma 60* trabaja a velocidades estándar de 5.700 pie²/h con velocidad máxima de 13.800 pie²/h, ofreciendo resoluciones de 206 a 824 *dpi* (*drops per inch*) con un área máxima de decoración de 42x22 pulgadas. Es una máquina de nueva generación, que utiliza el sistema *Synchronized Inline Printing System (SIPS)*, que comprende cuatro módulos de cabezales de ancho completo *CMYK*. Por otro lado las tintas *InkCid* patentadas combinan la filosofía anterior de generación de color *in situ* con la utilización de un sistema complejo y flexible en la composición de cuatro componentes: colorante + fijador+ anti-sedimentante + líquido (20c). El colorante es una mezcla de colores de tamaño inferior a 3 μm de tipo tradicional u obtenido por procedimientos vía química de nanopartículas. El fijador del color sobre la baldosa, es un fundente basado en fritas o mineralizadores inorgánicos que funden a temperaturas

1. La cerámica plana vidriada.

en torno a 900°C. El anti-sedimentante, es un coloide hidrófilo de alta superficie específica (140 m²/g), tipo gel de hidróxido de aluminio. Por último, la fase líquida que puede ser entre el 40 y el 95% de la composición, está integrada por un sistema compatible de disolvente apolar hidrocarburo, disolvente polar tipo polipropenilglicol, aditivos estabilizantes tipo aminopropiltriethoxisilano, aditivos dispersantes tipo poliamida y potenciadores del color (cationes cromóforos o adyuvantes en disolución). La tinta presenta propiedades reológicas específicas: viscosidad entre 15-40 cPs y tensión superficial entre 25-40 mN/m.

Simplicidad, personalización, resolución fotográfica, alta eficiencia ambiental así como la capacidad de decoración de relieves, auguran un excelente futuro a la decoración *Ink-jet*, una vez alcanzada la fase de madurez tecnológica evidenciada en las últimas presentaciones comerciales.

Referencias.

1. (a) Monrós, G., “*La cerámica Plana vidriada: innovación y sostenibilidad*”, ISBN 84-95915-84-7, Ayuntamiento de Castellón, Castellón, 2007 (LIBRO) (b) Gual, E., Cantavella, V., Monrós, G. (ed.), “*Art, indústria i recerca en la ceràmica valenciana*”, Agrupació Burrianenca de Cultura, Universitat Jaume I, Castellón, 2008 (LIBRO).
2. www.secv.es. (PÁGINA WEB)
3. Nelson, R., Rosenberg, N. “*Technical Innovation and National Systems*”, Ed. R. Nelson. New York: Oxford University Press, pág. 3-21, año 1993 (LIBRO)
4. Molina-Morales, F. X. “*Industrial districts and innovation: the case of the Spanish ceramic tiles industry*”, Entrepreneurship and Regional Development vol. 14, pág. 317-335, año 2002. (ARTÍCULO)
5. Russo, M. “*Cambiamento tecnico e relazioni tra imprese. Il distretto cerámico di Sassuolo*”. Rosenberg & Sellier, Torino, año 1996. (LIBRO)
6. Noguero, F., “*Estudio sobre la correlación existente entre saturnismos registrados en la industria azulejera y las concentraciones de plomo medidas en los puestos de trabajo*”, Cerámica Información, vol. 58, pág. 20-26, año 1979 (ARTÍCULO)
7. Monrós, G., Llusar, M., Tena, M.A., Mestre, A., Calbo, J., “*La adaptación medioambiental de la industria cerámica*”. Técnica Cerámica vol. 283, pág. 581-594, año 2000 (ARTÍCULO)
8. Hughes R., Bohor B., “*Random clay powders prepared by spray-drying*”. Am. Miner. vol.55, pág. 1780-1786, año 1970 (ARTÍCULO)
9. DRY-TECH de Manfredini & Schianchi, www.manfredinieschianchi.com. (PÁGINA WEB)
10. (a) ARPA (Agenzia Regionale Prevenzione Ambientale) de Emilia Romagna, www.arpa.emr.it. (PÁGINA WEB) (b) Conselleria de Medio Ambiente de la Generalitat Valenciana, Calidad del Aire, www.cmv.gva.es (PÁGINA WEB)
11. (a) “*Inquinanti ambientali. Conseguenze sulla salute umana*”, Convegno organizzato da A.R.R.T. (Associazione Romagnola Ricerca di Tumori), Cesena, Sabato 25 maggio 2002., (RESÚMEN) (b) Busani G., Palmonari C., Timellini G., “*Piastrelle ceramiche e ambiente: emissioni gassose, acque, fanghi, rumore. Sassuolo*”: Edi.Cer, año 1995 (RESÚMEN)
12. Ministero dell’Ambiente e della Tutella del Territorio e del Mare, Schema di Decisione di Assegnazione 2008-2012 per le quote di CO₂, 11 dicembre 2007 (RESÚMEN).
13. (b) www.macer.es, (PÁGINA WEB) (a) www.sacmi.com (PAGINA WEB), (c) C. Ricci, A. Bresciani, “*Precompactación continua*”, Técnica Cerámica, vol. 332, pág. 354-363, año 2005 (ARTÍCULO)
14. Zhao, X., Evans, J.R.G, Edirisinghe, M.J., Song, J.H., “*Direct ink-jet printing of vertical walls*”. Journal of the American Ceramic Society vol. 85, pág. 2113-2115, año 2002 (ARTÍCULO)
15. Calvert, P., “*Inkjet printing for materials and devices*”. Chemical Materials vol. 13, sup. 3, pág. 299-3305, año 2001 (ARTÍCULO)

1. La cerámica plana vidriada.

16. (a) Parkinson, D.A., “*Printing Ink Compositions for Jet Printing on Glazed Ceramics*”, US Patent 4,045,397, año 1977. (PATENTE) (b) Withington, S.C., et al., “*Decorative Method and Material*”, US Patent 5,714,236, año 1998, (PATENTE) (c) García, J., et al., “*Individual Inks and Ink Sert for Use in the Colour Ink Jet Printing of Glazed Ceramic Tiles and Surfaces*”, PCT/US00/33335, año 2001 (PATENTE), (d) Seerden, K.A.M., Reis, N., Evans, J.R.G., Grant, P.S., Halloran, J.W., Derby, M.B., “*Ink-Jet Printing of Wax-Based Alumina Suspensions*”, J. Am. Ceram. Soc., vol.84, sup. 11, pág. 2514, año 2001 (ARTÍCULO)
17. Armster, S.Q., Delplanque, J.P., Rein, M., Lavernia, E.J., “*Thermo-fluid mechanisms controlling droplet based materials processes*”. International Materials Reviews vol. 47, pág. 265-301, año 2002 (ARTÍCULO)
18. Monrós, G., Badenes, J., García, A., Tena, M.A., “*El Color de la Cerámica, Universitat Jaume I*”, ISBN 84-8021-449-X. (LIBRO)
19. Tomás, J.V., “*Dispositivo para decoración de baldosas cerámicas*”, Patente 2 152 167, España, año 2001 (PATENTE)
20. (a) www.ferro.com (PÁGINA WEB), (b) www.ceracasa.com (PÁGINA WEB), (c) www.torrecid.com (PÁGINA WEB): Sanmiguel, F., Concepción, C., Ruiz, O., “*Tinta aplicable a la decoración industrial*”, Patente 2 257 957, España, año 2006 (PATENTE), (d) www.durst-online.com (PÁGINA WEB), (e) www.fritta.com (PÁGINA WEB).

CAPÍTULO 2

FOTOCATÁLISIS Y MATERIALES

CERÁMICOS

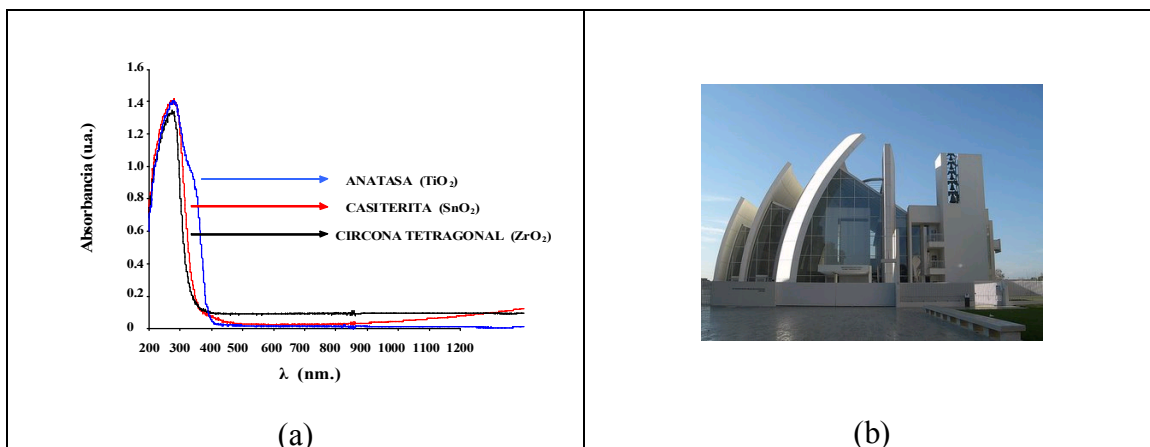
El fenómeno de la fotocatalisis surge a finales de los años sesenta en Japón. El descubrimiento de la reacción de oxidación-reducción producida por la electrólisis del agua sobre electrodos semiconductores de TiO_2 , irradiados con luz ultravioleta, dio lugar al conocido efecto *Honda-Fujishima*, el cual fue publicado en la revista *Nature* en 1972. Inicialmente, este descubrimiento se orientó, con poco éxito, hacia la producción de hidrógeno, como posible solución a la crisis energética de principios de los años setenta. Sin embargo, estudios posteriores permitieron extender la aplicación de este efecto hacia la generación por parte del dióxido de titanio de radicales libres muy eficientes para la oxidación de materia orgánica. En 1991, la empresa *Toto Ltd*, fabricante de sanitarios, inició contactos con la Universidad de Tokio para desarrollar azulejos fotocatalíticos recubiertos con dióxido de titanio. Tres años más tarde, ya se encontraban disponibles para su comercialización y destacaban por sus propiedades antibacterianas, así como desodorantes, las cuales fueron bien recibidas por los consumidores y se convirtieron en el punto de partida para la aplicación práctica de la fotocatalisis. La continua colaboración entre esta empresa y la universidad, permitió descubrir otro aspecto importante como es el la *fotoinducción* de la *superhidrofilicidad* producida en películas de dióxido de titanio (publicado en 1997 en la revista *Nature*), propiedad que no es consecuencia de la reacción redox producida, sino del aumento en la capacidad de mojado por el agua de la superficie del TiO_2 , al irradiar este fotocatalizador con luz ultravioleta, hecho que resulta fundamental para usos en auto-limpieza (1,2). Actualmente, las aplicaciones más destacadas para las películas son la fabricación de azulejos fotocatalíticos auto-esterilizantes, materiales de construcción para interiores y exteriores auto-limpiantes, recubrimientos auto-limpiantes para lámparas fijas, vidrios anti-vaho, sistemas de auto-limpieza en aires acondicionados (3) Para los polvos, la purificación de aguas es la más destacada.

En Europa, en la feria comercial de pavimentos y revestimientos cerámicos *Cersaie 2003*, el grupo *Ceramiche Gambarelli* de Solignano presentó la baldosa

2. Fotocatálisis y materiales cerámicos

Oxigena como la primera baldosa *anti-smog* capaz de eliminar los NO_x oxidándolos a nitratos. Tal vez era la primera aplicación en este continente de la fotocatalisis en baldosa cerámica. Posteriormente, estos sistemas se han desarrollado en materiales auto-limpiantes o antiadherentes, hidrofóbicos, de alto brillo, bactericidas, fungicidas.... virando siempre alrededor del desarrollo de superficies de índice de refracción relativamente alto y baja adherencia basados en deposiciones de capas delgadas de óxidos como la anatasa, la casiterita o la circonita, semiconductores cerámicos contrastados (véase Figura 2.1.). El concepto auto-limpiante y anticontaminante basado en la fotocatalisis también ha sido exportado a otros materiales de recubrimiento exterior, así la firma italiana *Cementera Financiera y Minera* aplicó esta técnica para garantizar el color blanco de la basílica *Dives in Misericordia* de Roma, obra del arquitecto norteamericano *Richard Meier*, que pretendió dotar de un color blanco impoluto al edificio como símbolo de pureza, posteriormente patentó el aditivo como *TX Active*, capaz de eliminar la materia orgánica en la superficie (bactericida y fungicida), mantener el color de la superficie y eliminar los contaminantes del aire circundante entre el 20-60% en función de la intensidad de la luz.

Figura 2.1. Espectros UV-Vis de polvo de los semiconductores cerámicos y foto de la iglesia fotoactivada “*Dives in Misericordia*” en Roma.



Un material semiconductor presenta, de acuerdo con la teoría de bandas, una diferencia de energía entre la banda de valencia y de conducción o band-gap relativamente baja, inferior a 3 eV (véase Figura 2.2). En la Tabla 2.I se presentan comparadas las energías de *band-gap* de diferentes semiconductores inorgánicos. De manera que, irradiando con fotones de energía igual o mayor a esta energía de banda prohibida, los electrones de valencia son promocionados a la banda de conducción generándose un par electrón-hueco (e^-v^+), donde la vacante (v^+) se encuentra en la banda de valencia y el electrón en la de conducción. El material irradiado adquiere a la vez dos propiedades antagónicas, por un lado los electrones libres de la capa de conducción inducen propiedades reductoras y los huecos de la banda de valencia propiedades oxidantes, al tener capacidad de adquirir electrones. Así, en el caso de que la velocidad de recombinación o decaimiento de estos pares electrón-hueco sea más lenta que la de los procesos de oxido-reducción con agentes químicos en las inmediaciones del semiconductor, se produce la degradación de estas sustancias de forma directa, o bien, a través de iones y radicales libres de alta reactividad generados por reacción del agua o el oxígeno, tales como el radical oxidrilo OH^\cdot , el protón H^+ , el ion superóxido O_2^- o el radical hidroperoxilo HO_2^\cdot , de acuerdo con procesos como el indicado en la Figura 2.2. Los potenciales normales de oxidación de estas especies se presentan en la Tabla 2.II comparados en orden decreciente con los de oxidantes convencionales.

Figura 2.2. Semiconductor irradiado.

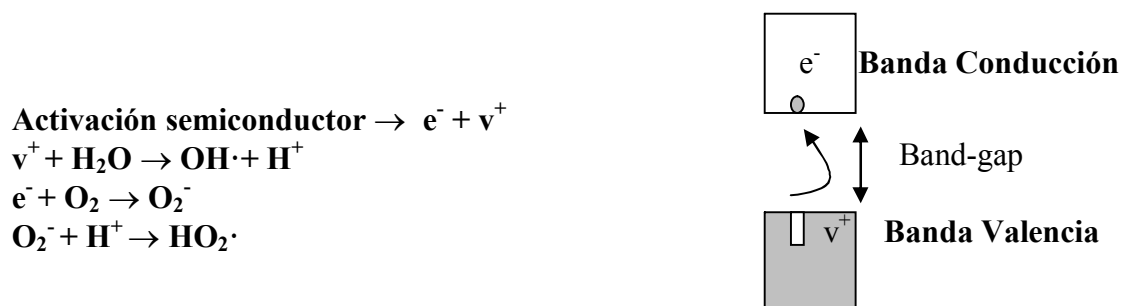


Tabla 2.I. Energías de band-gap de diferentes semiconductores inorgánicos.

SEMICONDUCTOR	$E_g(\text{eV})$	SEMICONDUCTOR	$E_g(\text{eV})$
Ge	0,7	TiO ₂	3,0
Si	1,1	ZnO	3,2
MoS ₂	1,2	WO ₃	3,2
GAs	1,4	SrTiO ₃	3,2
CdSe	1,7	SnO ₂	3,8
Fe ₂ O ₃	2,2		

Estas especies, muy oxidantes, generadas sobre la superficie del semiconductor, son capaces de degradar a las sustancias orgánicas contaminantes del entorno denominados substratos, los cuales pueden ser tanto medios acuosos como gaseosos. La efectividad de la depuración degradativa lo es tanto en aguas residuales como en contaminantes del aire y este hecho permite la utilización de la actividad desinfectante y degradativa de estos materiales tanto en ámbitos acuosos como aéreos (4).

Tabla 2.II. Potenciales de oxidación normales de especies fotocatalíticas comparadas en orden decreciente con los de oxidantes convencionales.

ESPECIE	$E^\circ(\text{V})$
Flúor (F ₂)	2,23
Radical Hidroxilo (OH·)	2,06
Oxígeno atómico (O)	1,78
Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	1,31
Radical peróxido (O ₂ ·)	1,25
Permanganato (MnO ₄ ⁻)	1,24
Ácido hipobromoso (HBrO)	1,17
Ácido Hipocloroso (HClO)	1,10
Cloro (Cl ₂)	1,00
Bromo	0,80
Yodo	0,54

En la Tabla 2.I se observa como las especies semiconductoras usadas en microelectrónica tales como el silicio o germanio tienen energías de activación o *band-gap* (energía necesaria para generar un par electrón libre-vacante electrónica) de 1,1 y 0,7 eV respectivamente, los semiconductores cerámicos suelen tener activaciones superiores a estos valores, tal es el caso de Fe_2O_3 (2,2 eV), TiO_2 (3,0 eV), ZnO (3,2 eV) ó SnO_2 (3,8 eV) (5). En la Figura 2.1 se presenta el espectro de absorción UV-Vis-NIR de tres semiconductores cerámicos que han sido abordados en los vidriados cerámicos estudiados. Como se observa en la Figura 2.1, el espectro se caracteriza por presentar sólo una ancha banda de absorción en la zona de violeta-azul, asociada a la transferencia de carga desde la banda de valencia a la de conducción. La frecuencia umbral ν , a partir de la cual es efectiva la absorción determina esta energía de banda prohibida también denominada como E_g , y siendo por tanto igual a $h \cdot \nu$, donde h es la *constante de Plank* ($6,624 \cdot 10^{-34}$ J·s). Esta magnitud en el caso de la anatasa es inferior (λ más a la derecha) que para el de la circona tetragonal, y ésta a su vez es ligeramente inferior a la casiterita. El silicio presenta una longitud de onda umbral en el infrarrojo cuya la longitud de onda es 1129 nm, la hematita en el amarillo (564 nm), la anatasa en la frontera del violeta con el ultravioleta (414 nm) y la casiterita ya en el ultravioleta (327 nm), a partir de estos datos la utilización efectiva de los semiconductores cerámicos requiere radiación UV.

2.1. FOTÓLISIS Y FOTOCATÁLISIS PARA USOS MEDIOAMBIENTALES.

La degradación de la materia orgánica por efecto de la luz recibe el nombre genérico de fotólisis. En general, el efecto fotolítico aumenta con la frecuencia o energía de la radiación y también con su intensidad. Con el fin de incrementar la capacidad fotolítica se utilizan sistemas catalíticos tanto homogéneos como heterogéneos. La fotocatálisis, supone la aceleración de una foto-reacción química

mediante la presencia de un catalizador. Tanto la luz, como el catalizador, son elementos necesarios. El término fotocatalisis engloba un proceso según el cual se produce una alteración fotoquímica de alguna especie química como resultado de la absorción de radiación por otra especie fotosensible, que en este caso se trata del catalizador. El proceso fotocatalítico homogéneo más conocido es el foto-Fenton basado en la utilización del *reactivo de Fenton* (descrito por *H. J. H. Fenton* a finales del siglo XIX), donde una mezcla de sales de hierro (II) y peróxido de hidrógeno producen radicales oxidrilo como especie activa según la ecuación 2.1.



En el proceso foto-Fenton, se utiliza la luz solar o UV para obtener radicales OH^\cdot adicionales y regenerar el ion Fe (II) que actúa como catalizador homogéneo, de acuerdo con la ecuación 2.2:



El concepto de fotocatalisis heterogénea es simple: se trata del uso de un sólido semiconductor (ejemplo: TiO_2 , ZnO , etc...) que forma una suspensión estable bajo irradiación para estimular una reacción en la interfase sólido/líquido o sólido/gas. Como ya se ha descrito anteriormente, el mecanismo de fotorreacción comienza cuando un semiconductor (óxidos como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , etc..., o sulfuros como CdS , ZnS , etc.) es irradiado con fotones cuya energía es igual o mayor a la separación energética existente entre la banda de valencia y la de conducción. En esta situación, tiene lugar una absorción de esos fotones y la creación en el seno del catalizador de pares electrón-hueco, los cuales se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción y foto-huecos en la banda de valencia. Simultáneamente, tiene lugar una

adsorción de los contaminantes y el foto-hueco genera un radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) que oxidará el contaminante adsorbido. El flujo neto de electrones es nulo y el catalizador permanece inalterado.

Como ya se indicó anteriormente, en general los procesos fotocatalíticos heterogéneos requieren radiación ultravioleta. Sin embargo, la depuración de aguas contaminadas mediante fotocatálisis solar es en la actualidad una de las más exitosas aplicaciones de la fotoquímica solar (por ejemplo, introduciendo en un buscador típico de Internet como *Google* las palabras *fotocatálisis solar* aparecen más de 170 reseñas en *Internet*, si se hace con las palabras *solar photocatalysis* el número es mayor de 500. La radiación ultravioleta solar es una parte muy pequeña del espectro solar, representa entre un 3.5 % y un 8 % del total, aunque esta relación suele variar para un emplazamiento determinado y según se trate de días nublados o claros. El porcentaje de radiación UV global (directa + difusa), con respecto a la global total, suele aumentar al disminuir la transmisividad de la atmósfera, debido esto fundamentalmente a nubes, pero también a aerosoles y polvo. De hecho, la relación porcentual media entre la radiación UV y total en días nublados es hasta dos puntos mayor que los valores de días claros, para cada emplazamiento determinado. Esto puede suponer que el proceso de fotocatálisis tenga un rendimiento aceptable incluso con la presencia de nubes.

Sin embargo, aunque la fotocatálisis solar fue considerada en la década de los años 90 como una técnica de depuración universal para tratamiento de contaminantes orgánicos, resultados contradictorios posteriores han llevado a una percepción más conservadora enfocada a aplicaciones concretas y específicas (6). Malato y colaboradores (7) proponen los siguientes indicadores para identificar aplicaciones potenciales factibles:

- (I) Contaminantes orgánicos en concentraciones del orden de unos cientos de ppm, intervalo en el que la fotocátalisis es más efectiva.

Altas concentraciones de contaminante desaconsejan utilizar la técnica por aparecer problemas de absorción de la luz por la disolución, adsorción de los contaminantes en la superficie del catalizador, aumento de la fuerza iónica al mineralizarse el contaminante, producción de carbonatos (procedentes de la mineralización) que son consumidores de radical hidroxilo, etc. Normalmente concentraciones superiores a 1 g/l deben ser diluidas para un tratamiento eficaz.

- (II) Contaminantes no biodegradables.

Cuando son factibles, caso de contaminantes biodegradables, los procesos biológicos son los más económicos y eficaces. Por tanto, sólo cuando el contaminante es persistente y refractario al tratamiento biológico, se utilizará el proceso fotocatalítico precedido por el biológico, y en su caso, la dilución a intervalo de concentración adecuado.

- (III) Contaminantes con difícil tratamiento convencional.

De acuerdo con lo anterior, sólo cuando un contaminante presente no tenga un tratamiento individualizado sencillo o que aparezca en concentraciones que hagan difícil el tratamiento convencional se utilizarán técnicas de oxidación avanzada como la fotocátalisis.

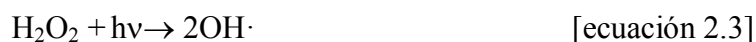
- (IV) Contaminantes normalmente conflictivos presentes dentro de mezclas complejas de compuestos orgánicos.

Una de las principales ventajas de la fotocatalisis solar es que es un proceso no selectivo, lo que permite que contaminantes no biodegradables puedan tratarse en aguas residuales en las que aparezcan muchos otros compuestos orgánicos. Los contaminantes peligrosos aparecen generalmente dentro de mezclas complejas y en concentraciones susceptibles de tratamientos fotocatalíticos.

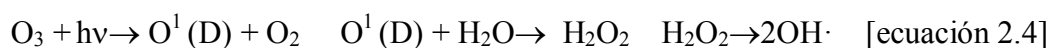
Las recomendaciones anteriores se complementan con unas condiciones de viabilidad adicionales tales como:

- Eficiencia del proceso razonable. La capacidad de tratamiento debe ser suficientemente alta como para que resulte eficiente, ya que muchos procesos de oxidación resultan demasiado lentos para ser económicamente viables. El uso de oxidantes adicionales, tales como persulfatos $S_2O_8^{2-}$, peróxido de hidrógeno H_2O_2 u ozono O_3 , etc... Pueden ayudar a aumentar este rendimiento de acuerdo con los mecanismos auxiliares de generación de radicales hidroxilo siguientes:

Peróxido de hidrógeno/UV:



Ozono/UV:



2. Fotocatálisis y materiales cerámicos

- Eficiencia fotónica. La tecnología a aplicar debe optimizar la captación de fotones y la energía total necesaria por molécula destruida debe ser también lo suficientemente baja para hacer el proceso viable.

- Fiabilidad. El proceso fotocatalítico debe ser fiable evitando problemas de desactivación del catalizador. Los distintos componentes del sistema deben ser duraderos y garantizar largos periodos de operación sin incidentes.

- Simplicidad. Los procesos de operación y mantenimiento deben ser simples requiriendo una operación, supervisión y mantenimiento del sistema mínimas.

- Sistema de tratamiento en recirculación. El tratamiento de agua contaminada mediante fotocatálisis solar debe funcionar en modo recirculación, con cargas discontinuas para poder garantizar la destrucción completa. Esto significa que el tratamiento debe ser independiente del proceso de generación de agua residual (Figura 2.3).

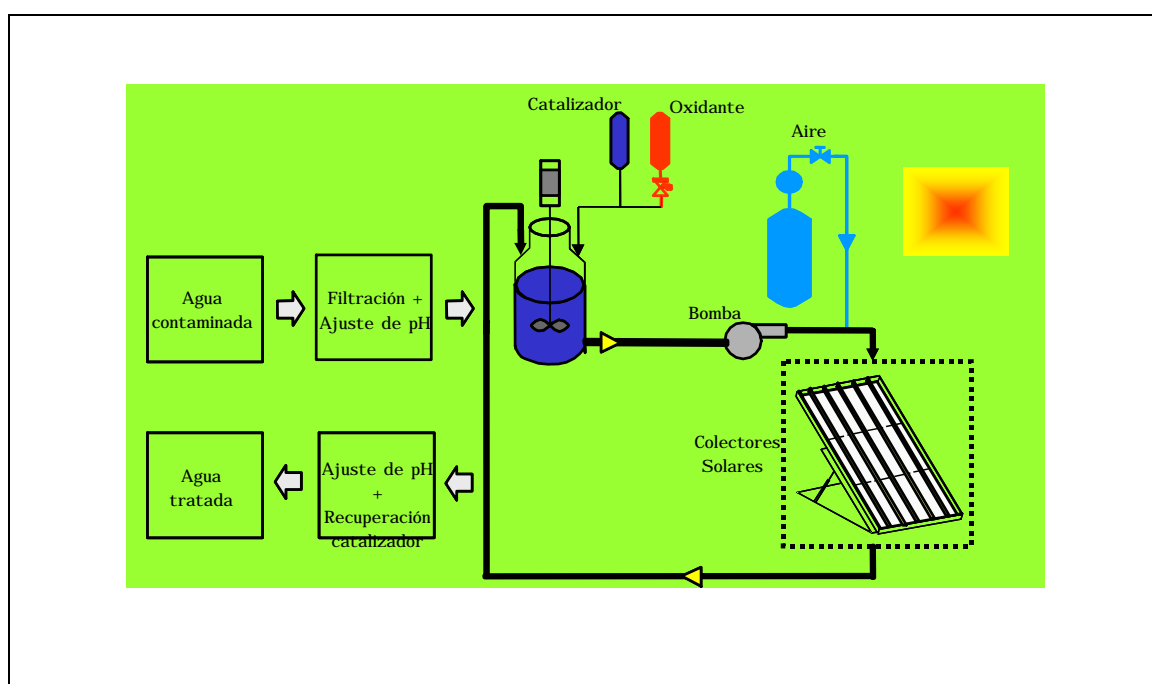
Desde esta perspectiva los compuestos aconsejados en la literatura para su tratamiento mediante fotocatálisis son, entre otros, los siguientes.

(a) Compuestos fenólicos.

Los fenoles son compuestos de elevada toxicidad que no pueden alcanzar en plantas biológicas de tratamiento valores superiores a las decenas de ppm, en estas condiciones de concentración inhibe o incluso elimina la actividad de los lechos

activados de las plantas de tratamiento municipales (8). Son compuestos desaconsejables, ya que incluso en concentraciones inferiores, a 1 ppm generan clorofenoles en los tratamientos de cloración, induciendo un fuerte olor y sabor desagradable. En este sentido, la fotocatálisis es de interés en la depuración de efluentes

Figura 2.3. Esquema de planta de tratamiento de agua residual por fotocatálisis (7).



que contienen estos contaminantes como las plantas de tratamiento de madera, papeleras, industria del corcho, bodegas (prensado de la uva), almazaras (los fenoles son los principales contaminantes del alpechín), etc.

La problemática es más grave en el caso de los clorofenoles, entre ellos, uno de los más tóxicos y peligrosos es el pentaclorofenol (PCP) utilizado desde los años 30 como conservante y preservador de la madera después de talada y utilizado en industria

y agricultura ampliamente como biocida. Se han detectado elevados contenidos de PCP en efluentes de industrias madereras (25-150 ppm) preocupantes considerando la toxicidad letal medida mediante *LD50* (del orden de 50 mg/kg en rata). La fotocatálisis es un método muy efectivo para su degradación.

(b) Plaguicidas.

Debido a sus características químicas, los plaguicidas son sustancias persistentes, refractarias a los tratamientos convencionales de degradación por lo que su vida media en el ambiente puede ser elevada (9). Por esta razón, estas sustancias se han dispersado y aparecen en lugares donde nunca se utilizaron y en todos los medios (agua, atmósfera y suelo). Se bio-acumulan en numerosas especies y se han bio-magnificado a través de todas las redes tróficas del mundo.

Los informes de Naciones Unidas estiman que sólo un 1% de toda la cantidad de plaguicidas usados en la agricultura alcanza los cultivos, el resto termina contaminando el agua, el suelo y el aire. Su carácter no biodegradable, persistente y bio-acumulable presenta un panorama de contaminación no predecible en un futuro, más si consideramos que la revolución verde basada en la utilización masiva de plaguicidas y fertilizantes se debe ampliar a los países en vías de desarrollo con el fin de evitar la pobreza. La agricultura intensiva bajo plástico (invernaderos) agrava el problema, dado que la utilización de plaguicidas es también intensiva; se estima que del orden de 200 veces en cantidad respecto de la agricultura tradicional. Los problemas ambientales asociados con el uso de estos plaguicidas son una de las amenazas más críticas para este tipo de agricultura.

En este sentido el reglamento de gestión de sustancias químicas de la Unión Europea, *REACH*, que entró en vigor el día 1 de junio de 2007 (10), hace especial énfasis en este tipo de sustancias denominadas *PBTs* (*Persistent, Bioaccumulable and Toxic substances*) y *vPvB* (*very Persistent and very Bioaccumulable substances*) como contaminantes especialmente preocupantes junto con las *CMRs* (*Carcinogenic, Mutagenic and Reproduction hazardous substances*) y los disruptores hormonales, que si se comercializan en cantidades superiores a 1 ton/año en la UE, deben ser objeto de estudio o expediente técnico, informe de seguridad, evaluación exhaustiva de riesgos y, en su caso, sometidas a autorización con restricciones de uso antes del 1 de diciembre de 2010.

La fotocatalisis puede ser una alternativa viable de depuración de los efluentes con estos contaminantes de acuerdo con los estudios ya desarrollados con más de un centenar de estos plaguicidas que incluyen las diferentes familias: organoclorados, organofosforados, carbamatos, tiocarbamatos, triazinas, etc. (11).

(c) Disolventes halogenados.

Aparecen en muchas aguas residuales industriales procedentes de la industria química, farmacéutica, textil, carrocerías de coches, etc... Es la fracción más problemática de los denominados *COVs* (*Compuestos Orgánicos Volátiles*) que han sido sometidos a regulaciones ambientales (12).

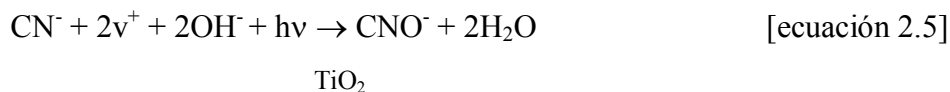
En general estos compuestos son poco solubles en agua, por lo que los efluentes a tratar nunca superan 100-200 ppm. Un problema añadido en su tratamiento de degradación es la variedad de compuestos que hay que tratar (por ejemplo, en la

producción de PVC por cada tonelada producida se generan 2,5 m³ de agua contaminada con cadenas cortas de polímeros o monómeros de PVC), asimismo el mecanismo de degradación puede generar intermedios tan tóxicos o más que los iniciales. Sin embargo, la fotocatálisis de estos compuestos conduce a cloruros y otros compuestos no halogenados tales como ácido fórmico, formaldehído, ácido oxálico, ácido glioxílico y glioxal. De hecho, en este caso no es necesaria la mineralización total del sustrato sino su decoloración total, el resto de materia orgánica es biodegradable y puede ser tratada por un método convencional.

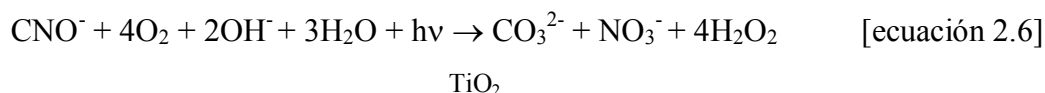
(d) Cianuros.

Los efluentes industriales de sectores tales como recubrimientos metálicos, refinado de metales de oro, plata, limpieza de gases procedentes de hornos, cementación de aceros, etc..., contienen distintas formas de cianuros que deben ser tratadas antes de su vertido a cauce público. Los métodos de tratamiento, basados en la oxidación con hipoclorito, ozono o permanganato, desactivan el cianuro a formas menos tóxicas como cianatos OCN^- , tiocianatos SCN^- , etc... La fotocatálisis presenta ciertas ventajas respecto de la utilización de los oxidantes alternativos anteriores: no produce intermedios de reacción tóxicos como el cloruro de cianógeno en el caso de las lejías hipoclorito, evita la reversibilidad de algunas de las reacciones y no precisa de reactivos oxidantes adicionales, caros y peligrosos, en su manipulación.

Los cianuros no absorben radiación visible por lo que la fotólisis no tiene relevancia en su degradación. Vidal y colaboradores (13), han demostrado que empleando fotocatálisis, el oxígeno es el único oxidante y permite la transformación cuantitativa de cianuro en cianato que presenta una toxicidad relativa 1000 veces inferior:



El oxígeno se encarga de completar el proceso de mineralización:



(e) Colorantes.

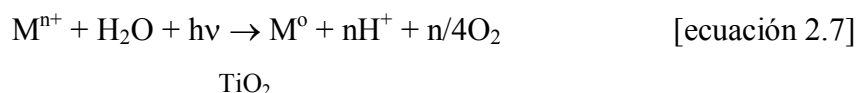
La industria textil utiliza más de 30.000 compuestos diferentes, de los cuales más de 10.000 son colorantes. Sus efluentes, por tanto, presentan una variedad química muy amplia ya que junto a los colorantes, aparecen detergentes, quelantes, reguladores de pH, densificadores, etc... en diferentes intervalos de concentración. De este complejo químico, los colorantes son los más refractarios a los tratamientos convencionales de oxidación biológica con fangos activados o tratamientos fisicoquímicos con hipocloritos. La gran cantidad de agua de alta calidad que la industria precisa, requiere la regeneración de estas aguas residuales. En esta regeneración, la eliminación de coloración es crítica precisamente para los procesos de coloración o tinte.

Entre los colorantes, los azóicos son los más comunes ya que suponen el 60-70% del global de colorantes utilizados. Su degradación por métodos convencionales es complicada entre otras razones por su baja solubilidad en agua.

Aunque los tratamientos convencionales con oxidantes permiten en muchas ocasiones la completa decoloración de los efluentes textiles, sin embargo, no consiguen la completa mineralización. La fotocatálisis permite decolorar y mineralizar de forma completa este tipo de colorantes (14).

(f) Eliminación de iones metálicos.

Si en las anteriores aplicaciones se ha hecho uso de la capacidad oxidativa de las vacantes generadas en la superficie del semiconductor y energéticamente localizadas en la banda de valencia, también tiene utilidad la capacidad reductora de los electrones generados en la banda de conducción. Así, pueden ser depositados metales pesados, tal y como demostraron *Borgarello y colaboradores* (15), de acuerdo con la ecuación general del tipo:



La eficiencia de la fotodeposición metálica sigue el orden: Ag>Pd>Au>Pt>>Rh>>Ir>>Cu, Ni, Fe. Se producen pequeños cristales metálicos que van creciendo alcanzando tamaños incluso superiores a los del catalizador de base anatasa. Los niveles de depuración alcanzan los 0,01 ppm con la capacidad añadida de recuperación de metales nobles en forma metálica, aunque en algunos casos se recupera una forma óxido (PbO₂, Ti₂O₃). La técnica se ha mostrado efectiva para la desactivación de Cr(VI) de los cromatos, muy tóxicos y carcinógenos, a Cr(III) unas 100 veces menos tóxico, que queda en disolución si se opera pH<2 y precipita al aumentar el pH a 5.

Como el proceso de reducción mediante los electrones de conducción precisa de un proceso simultáneo de oxidación mediante las vacantes de la banda de valencia, la presencia de orgánicos facilita la fotodeposición metálica y a la inversa. Cervera y colaboradores, han demostrado la posibilidad de reducir de forma simultánea mediante fotocátalisis efluentes conteniendo 480 ppm de Cr (VI) y 490 ppm de fenol (16). En general, cuanto más oxidable es el orgánico mayor es la velocidad de deposición metálica, este hecho ilustra un hecho importante en la degradación mediante fotocátalisis: la dramática dependencia de la velocidad del proceso según la composición química específica del sustrato a tratar.

(g) Desinfección de agua.

La calidad del agua es un bien de absoluta prioridad en la salubridad humana ya que es el principal vector de transmisión de enfermedades por microorganismos. El desinfectante habitual es el cloro, eficaz y efectivo, sin embargo, en los últimos tiempos ha sido discutido por la generación de trihalometanos, y otros compuestos orgánicos clorados residuales que están considerados como cancerígenos. Con el primer tratamiento por cloración en la ciudad de Jersey (EEUU) asociado a una primera decantación y filtración, en torno a 1900, se consiguió una disminución del número de casos de fiebres tifoideas desde 155-200 casos por cada 100.000 habitantes a 7 en 20 años. Sin embargo, las cada vez mayores dificultades en la desinfección y el principio de cautela hace que, a menudo, la gran cantidad de cloro necesaria en la desinfección aumenta la presencia de trihalometanos cancerígenos probados en humanos pero también otros como el MX [3-cloro-4-(diclorometil)-5-hidroxi-2-furanona] y sus derivados. Es de esperar que muchas de las aguas potables domiciliarias presenten tasas significativas de estos restos halometanos de desinfección.

El cloro libre en tasas entre 1-2 ppm sigue siendo garantía de potabilidad, recordemos que el riesgo de padecer una enfermedad microbiana de transmisión alimentaria es de entre 1 y 10, mientras que el de carcinogénesis por estos restos clorados de la desinfección es de entre 0,0001 y 0,000001. Sin embargo, será necesario ir pensando en la sustitución del cloro por otros sistemas avanzados de oxidación. Las tecnologías de micro-filtración con membranas y ósmosis inversa se utilizan cada vez más al permitir también la eliminación de nitratos, un contaminante habitual por la utilización de abonos nitrogenados en la moderna agricultura intensiva. El ozono (con o sin peróxido de hidrógeno o luz UV adicionales) basa su actividad desinfectante en la capacidad oxidativa del radical $\text{OH}\cdot$ (Véase ecuación 4.4), sin embargo, también puede producir restos tóxicos como el ion bromato por oxidación de bromuros, y con costes elevados comparables a la micro-filtración.

La fotocatálisis, es un método de desinfección poco explorado; el efecto bactericida de la anatasa irradiada ha sido confirmado sobre diferentes substratos tales como *Escherichia coli*, *Lactobacillus streptococos*, etc. (17). El efecto bactericida se asocia con la capacidad de oxidación superficial de la pared celular bacteriana inducida fotocatalíticamente que produce la destrucción de la célula. La eliminación de virus tales como *Phage MS2* y polivirus, así como bacterias coliformes también se pueden encontrar en la literatura (18). El principal problema en su utilización es la falta de capacidad de desinfección post-tratamiento que si garantiza el cloro residual en disolución tras el tratamiento de cloración. Una solución sería el pre-tratamiento fotocatalítico, seguido de un tratamiento garantista de cloración tradicional limitado, que asegurase el mantenimiento de la desinfección en el transporte por cañería y minimizara la producción de compuestos clorados residuales.

2.2. SEGUIMIENTO Y MEDIDA DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA.

Los procesos de degradación fotocatalítica eficaces deberían producir la mineralización completa de los substratos degradados, sin embargo, muchas veces no es necesaria esta mineralización completa si los intermedios obtenidos no presentan toxicidad o no hay riesgos de exposición a los mismos. Desde esta perspectiva hay tres metodologías de seguimiento de la degradación fotocatalítica que no se excluyen entre sí: (a) eliminación cuantitativa del substrato, (b) mineralización completa por eliminación de la componente *COT* (*Compuestos Orgánicos Totales*), (c) eliminación de la toxicidad del agua.

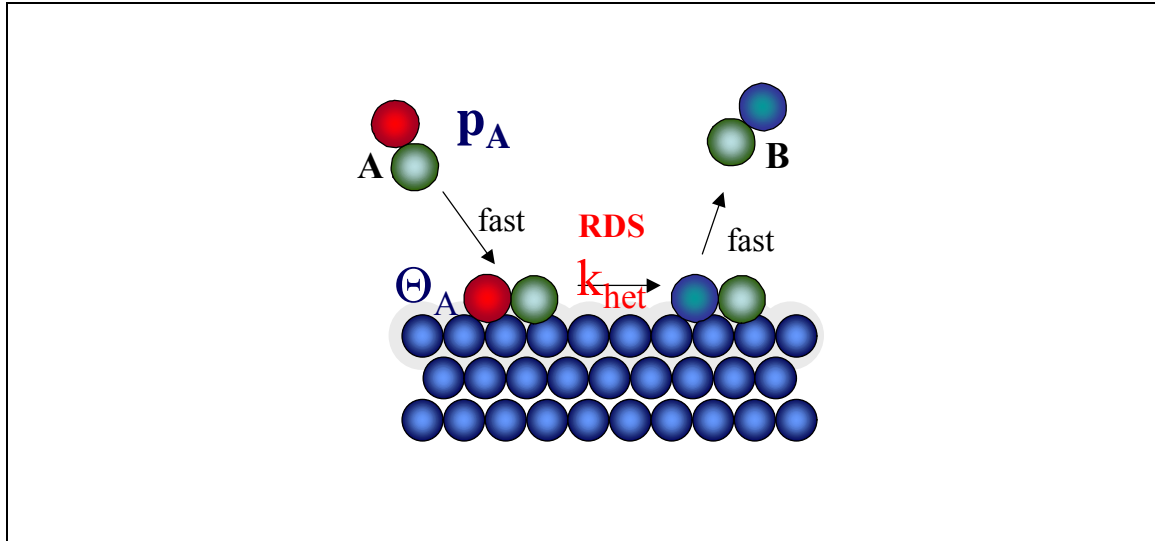
2.2.1. Eliminación cuantitativa del substrato: cinéticas de degradación.

Con este procedimiento se sigue la cinética de desaparición del substrato contaminante que se quiere eliminar. En general la cinética puede ser seguida por diferentes procedimientos químicos: gravimetría, colorimetría, cromatografía de columna, etc...

En general la degradación fotocatalítica sigue el *modelo de Langmuir-Hinshelwood* (19, 20). En los procesos de catálisis heterogénea este modelo considera la reacción entre dos especies adsorbidas sobre el catalizador (adsorbatos) frente al denominado *modelo Eley-Rideal* que postula la reacción entre una adsorbato y una molécula entrante. El modelo *Langmuir-Hinshelwood* en una reacción unimolecular se puede esquematizar en la ecuación 2.8.



Figura 2.4. Esquema del modelo de *Langmuir-Hinshelwood* para una reacción unimolecular



la etapa limitante o determinante del mecanismo (RDS) es la etapa de descomposición en la superficie del catalizador, de manera que la velocidad de reacción considerada de pseudoprimer orden es el producto de la constante cinética asociada a la descomposición por la concentración de adsorbato Θ_A dada por la ecuación 2.9, de adsorción de *Langmuir*.

$$\Theta_A = \frac{Kc}{1 + Kc} \quad [\text{ecuación 2.9}]$$

En definitiva, la velocidad de eliminación o degradación del sustrato r viene dada por la ecuación 2.10.

$$r = \frac{dc}{dt} = k \left[\frac{Kc}{1 + Kc} \right] \quad [\text{ecuación 2.10}]$$

donde k es la constante de velocidad dependiente de la intensidad luminosa, K es la constante de adsorción y c es la concentración del sustrato que se pretende degradar.

A baja adsorción y también a baja concentración, ($Kc \ll 1$) la ec. 2.10 resulta ser una cinética de pseudo-primer orden de acuerdo con la ecuación 2.11.

$$r = kKc \quad [\text{ecuación 2.11}]$$

separando variables:

$$\frac{dc}{dt} = kKc$$

$$\frac{dc}{c} = kKdt$$

integrando entre las condiciones iniciales $t=0$, $c=c_0$ y a un tiempo t se obtiene la ecuación integrada 2.12.

$$\ln \left(\frac{c}{c_0} \right) = -kKt \quad [\text{ecuación 2.12}]$$

2. Fotocatálisis y materiales cerámicos

En este caso, se denomina periodo de semivida $t_{1/2}$ (o vida media) al tiempo necesario para reducir, en estas condiciones, la concentración del sustrato a la mitad. Es decir, a partir de la ecuación 2.12 para $c = c_0/2$:

Resultando:

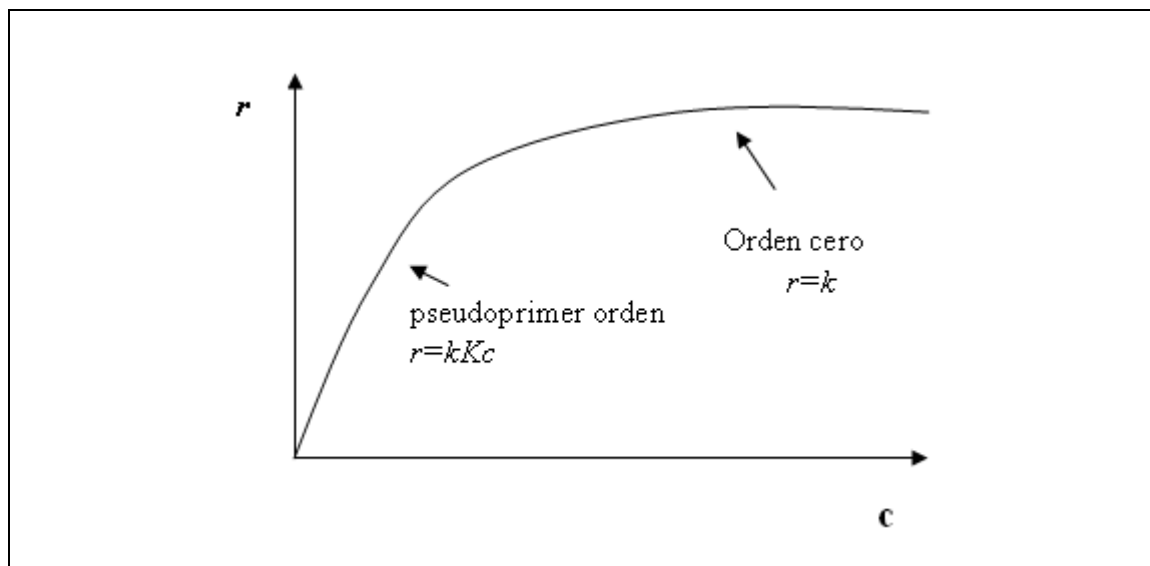
$$t_{1/2} = -\frac{\ln(2)}{kK} \quad [\text{ecuación 2.13}]$$

Si la adsorción es alta y/o la concentración alta ($Kc \gg 1$) la cinética es de orden cero: la adsorción domina el proceso.

$$r=k \quad [\text{ecuación 2.14}]$$

En definitiva la velocidad de reacción presenta una dependencia con la concentración de acuerdo con la Figura 2.5: a bajas concentraciones la cinética es de pseudo-primer orden $r = kKc$ y a alta concentración de orden cero $r=k$.

Figura 2.5. Velocidad de reacción en el mecanismo *Langmuir-Hinshelwood* en función de la concentración.



2.2.2. Eliminación de la materia orgánica: cinéticas de mineralización.

La desaparición del sustrato no implica necesariamente la mineralización de la muestra. De hecho, como se ha discutido anteriormente, la degradación de un compuesto puede generar intermedios estables cuya toxicidad puede ser tan importante o más que la del sustrato inicial. En general, para concentraciones de sustrato bajas o para aquellos que no generan intermedios estables de degradación, los periodos de semivida de eliminación del sustrato y de mineralización total son similares. En cambio, para concentraciones altas de sustrato, que suelen producir intermedios en cantidad importante, la cinética de degradación del sustrato inicial suele ser más rápida que la de la mineralización total.

A fin de estimar el grado de mineralización alcanzado durante el proceso fotocatalítico, puede seguirse la aparición en la muestra de iones inorgánicos o de CO_2 como productos finales de la mineralización. Sin embargo, es más efectivo y seguro seguir la eliminación de materia orgánica por análisis de la demanda biológica de oxígeno (*DBO5*), demanda química de oxígeno (*DQO*) o de los compuestos orgánicos totales (*COT*).

La *DBO5* mide la cantidad de oxígeno consumido por los microorganismos presentes en la muestra durante 5 días de incubación a 20°C y en la oscuridad. Se asocia con la cantidad de oxígeno necesaria para la oxidación de la materia orgánica mediante los microorganismos aerobios presentes en la muestra. La *DQO* mide la cantidad de materia reductora presente en la muestra oxidable por un agente oxidante potente como el dicromato de potasio o el permanganato de potasio en medio ácido. Es un parámetro de referencia de medida de materia orgánica presente en una muestra de agua. Sin embargo, en la actualidad se tiende a medir la materia orgánica presente mediante el *COT* que oxida completamente la materia orgánica presente en fase gaseosa: la muestra se inyecta en un horno de alta temperatura donde utilizando un catalizador todo el carbono se oxida a CO_2 que es medido por un analizador de infrarrojos. Es un método muy rápido y seguro que permite medidas en continuo. Hay dos métodos de medida: el diferencial y el directo. En el método directo, se mide el carbono sobre una muestra en la que se purga el carbono inorgánico por acidificación y aireación con un gas purificador que arrastra a los orgánicos volátiles, también se denomina *NPOC* (*Non-purgeable Organic Carbon*). Volátiles como el benceno, tolueno, ciclohexano o cloroformo son purgados y no se miden en el *NPOC*. En el método diferencial se mide por separado el carbono total sin purgar la muestra (*CT* o carbono total) y el carbono inorgánico (*CI*), donde el *COT* es la diferencia.

En general, para colorantes azoícos, la mineralización se ha comprobado que es total al ser irradiados fotocatalíticamente. El *COT* y *DQO* de la muestra degradada por irradiación fotocatalítica, disminuye en el tiempo de modo que las concentraciones de ion amonio y nitrato aumentan. Sin embargo, las tasas de cloruro o sulfato, inicialmente aumentan para después mantenerse constantes en el tiempo. Las curvas de disminución de *COT* con el tiempo tienen una forma exponencial o sigmoideal. La forma sigmoideal indica la generación de intermedios orgánicos de reacción, de manera que en las primeras etapas de degradación, a pesar que la decoloración es intensa, la materia orgánica disminuye poco al haberse transformado el substrato inicial en otras especies orgánicas intermedias; después de la decoloración, el parámetro *COT* disminuye drásticamente (parte lineal de la curva en forma de S), alcanzando un *plateau* que corresponde a la oxidación casi total de los compuestos intermedios (19).

2.2.3. Eliminación de la toxicidad: ensayos.

En muchos casos, la mineralización completa de la muestra es muy costosa y también innecesaria ya que los compuestos orgánicos emergentes no necesariamente presentan toxicidad, o pueden ser degradados por procesos convencionales, tal y como se ha discutido anteriormente para el caso de los pesticidas en cuya degradación la fotocatalisis puede utilizarse como un pre-tratamiento que elimina la toxicidad de la muestra aunque no genere la mineralización total de la muestra que puede ser completada por tratamientos biológicos convencionales.

La acción oxidante de los radicales oxidrilo e hidroperoxilo es poco selectiva, de manera que se producen especies de degradación variadas cuyo conocimiento es importante para establecer los mecanismos de degradación y conocer las etapas

limitantes de los mismos con el fin de actuar de una forma efectiva y eficiente desde la perspectiva de coste en tiempo y en operación del tratamiento.

La degradación de colorantes azoicos mediante fotocatálisis con anatasa ha sido estudiada de forma amplia. En general, el ataque fotocatalítico inicial se desarrolla en las zonas colindantes al grupo azo $C-N=N$, posteriormente son atacados los grupos $C-N=$ y $N-N$ produciéndose la decoloración de la muestra. Se han identificado compuestos aromáticos en la mayor parte de los colorantes. La detección de aminobencenosulfonato, sugiere la reducción del grupo azo antes de la apertura del anillo aromático. La formación de aminas aromáticas también se detecta en los procesos de degradación aeróbica de los colorantes azoicos, así como los fenoles se han detectado en los procesos de degradación fotocatalítica. En la secuencia de degradación aromática se detectan varios ácidos orgánicos como intermediarios alifáticos tales como ácido fórmico, acético y también oxálico, glicólico y malónico. La mineralización final a CO_2 tiene lugar mediante la decarboxilación de estos ácidos de acuerdo con la reacción *foto-Kolbe* de la ecuación 2.15 (19).



Surge, en este contexto, la posibilidad de obtener fragmentos de degradación molecular que sean más tóxicos que el compuesto inicial. Esta posibilidad hace necesario evaluar la toxicidad de los materiales fotodegradados, sobre todo cuando la mineralización no se ha completado.

Existen muchos métodos para medir la toxicidad, basados en test sobre bacterias, algas, células animales, generación de tumores en glándulas mamarias, zooplancton,

etc... en la legislación (20). La ecotoxicidad se mide con medidas de toxicidad aguda en peces (*Poecilla reticulata*), crustáceos (*ensayo de movilidad en Daphnia magna* o *pulga de agua*), lombriz de tierra, aves y una planta superior si se quiere tener un abanico suficiente de los efectos ecotóxicos de la sustancia (estos estudios son necesarios de acuerdo con el RD 363/1995 cuando la sustancia se comercializa en cantidades superiores a 100 ton/año por fabricante ó 500 toneladas por un fabricante).

Sin embargo, también se emplean bioensayos bacterianos entre los que destaca el test de luminiscencia en *Photobacter phosphoreum*. En este bioensayo, se mide la concentración efectiva del residuo para reducir la luminiscencia de una cepa de *Photobacter phosphoreum* sometida al tóxico durante 15 minutos a 15°C. En la Orden Ministerial de 13/10/89 sobre *Métodos de Caracterización de Residuos Tóxicos y Peligrosos* que transpone la decisión D84/449/CEE, la EC50 (*Effective Concentration 50%*) del lixiviado obtenido con una proporción agua:residuo igual a 16:1, con mantenimiento de la agitación durante 24 horas, debe ser inferior a 3000 ppm para considerar que el residuo no da resultado positivo al test. Para la inhibición de *movilidad de Daphnia magna*, que la orden considera alternativo, la CL50 sobre debe ser inferior a 750 mg/L.

El proceso bioquímico de luminiscencia para esta cepa se puede esquematizar según la multi-ecuación 2.16. Es decir, que en el proceso respiratorio de la bacteria, la oxidación de un *flavinmononucleotido* biocatalizado por *luciferasa* en presencia de un aldehído pasa a su forma oxidada, produciendo un grupo carboxilato y emitiendo luz cuya intensidad I se mide en un luminómetro.

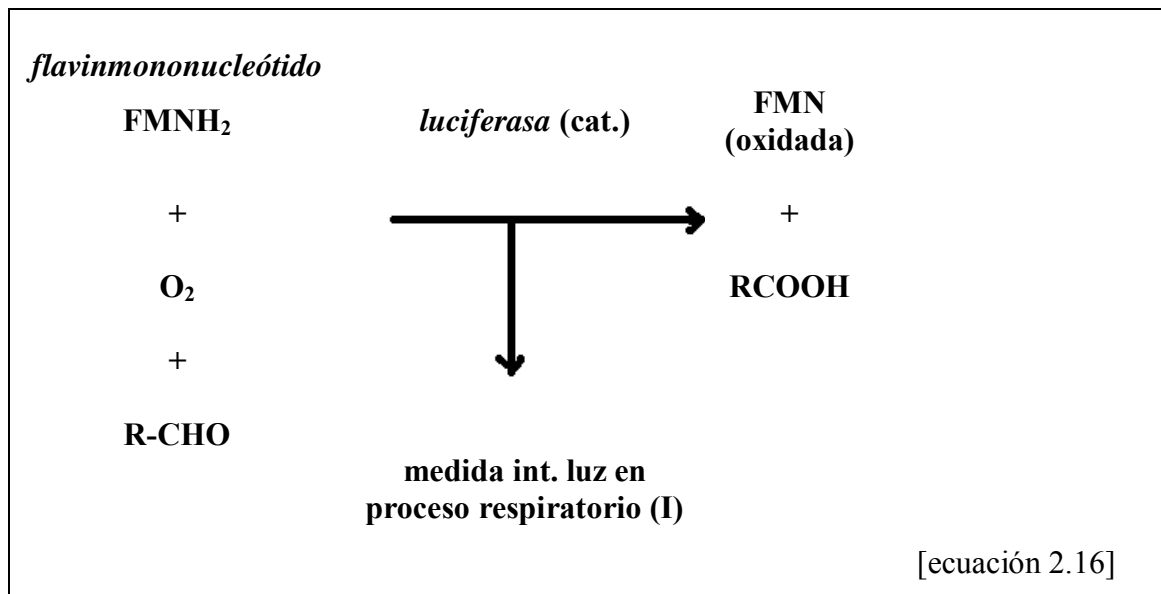
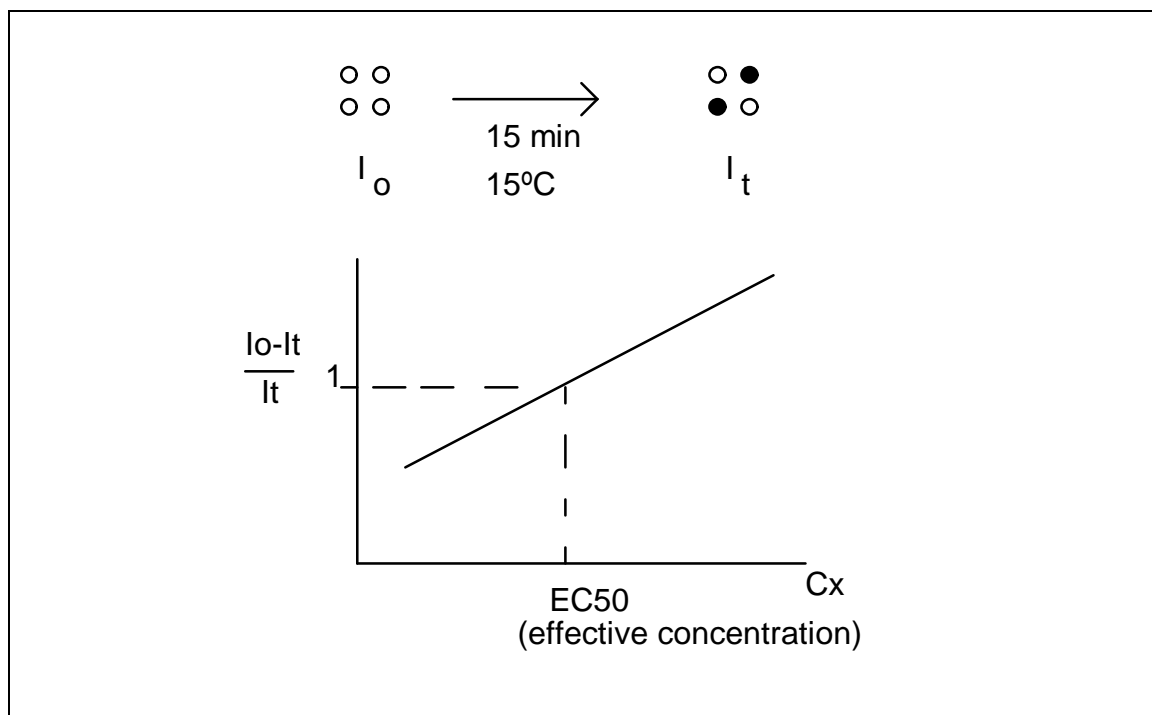


Figura 2.6. Obtención de *EC50* en un ensayo de luminiscencia de *Photobacter phosphoreum*.

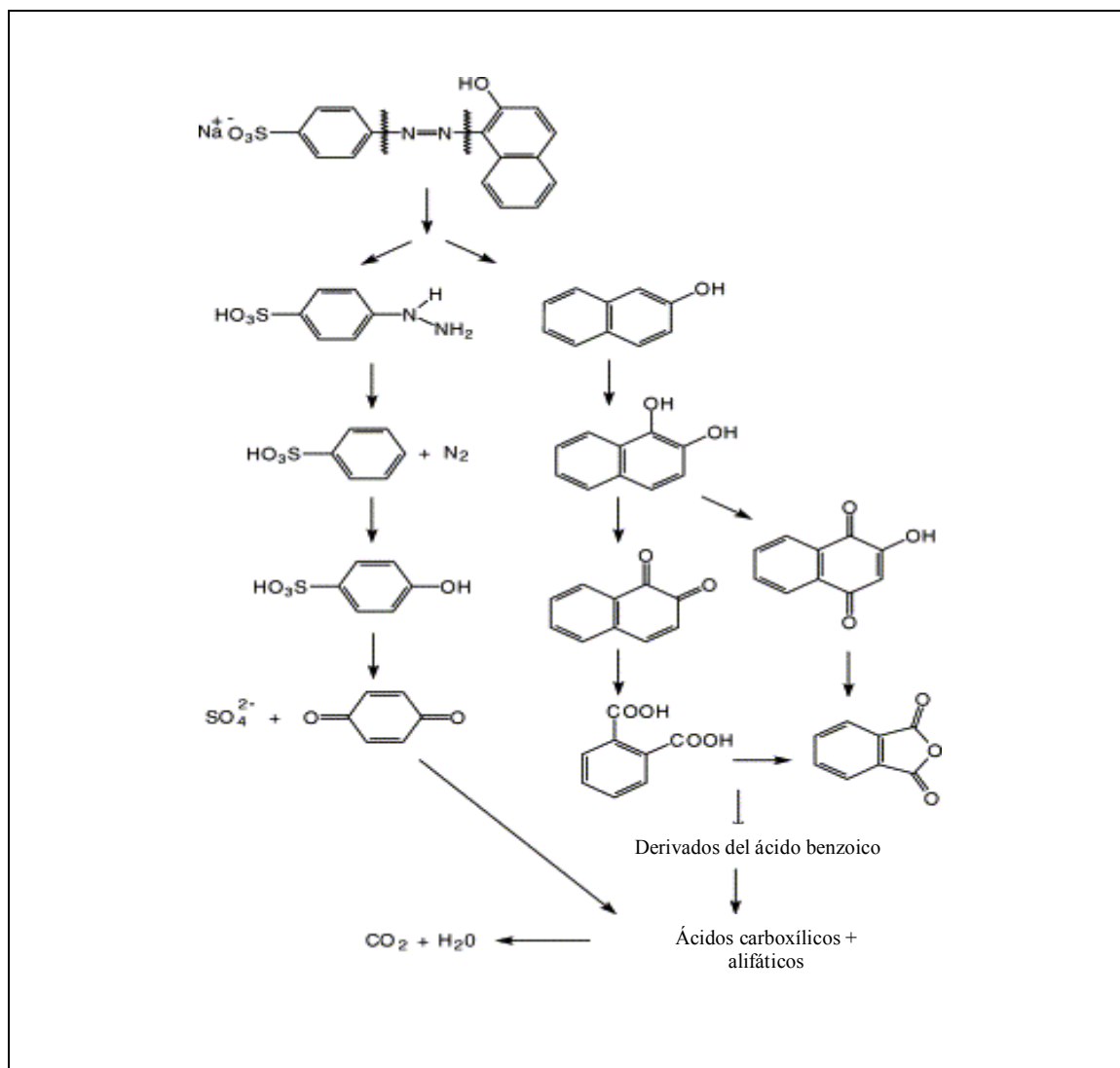


La adición de cantidades crecientes del tóxico a una disolución que contiene las bacterias hace que disminuya la intensidad de luminiscencia por muerte o desactivación de parte de las mismas. La *EC50*, es la concentración de tóxico que reduce a la mitad la luminiscencia de las bacterias tal y como se indica en la Figura 2.6.

Los datos en la literatura (19) indican que no siempre la toxicidad residual de los materiales decolorados es despreciable, tal es el caso del *triazol Remazol Negro B* que presenta una vez decolorado una toxicidad apreciable junto a un 20% de *COT* residual.

El ácido naranja II, un colorante sulfonato monoazo $C_{16}H_{11}N_2SO_4Na$, se utiliza como colorante modelo en los estudios de fotodegradación fotocatalítica. El mecanismo de degradación de este compuesto está bien descrito en la literatura. El ataque oxidante sobre el grupo azo produce en una primera fase benceno sulfonato y naftoquinona: algunos autores encuentran cuatro productos (ácido benceno sulfónico, ácido sulfoanílico, 1,4-naftoquinona y ácido ftálico), otros añaden quinona y 4-hidroxibenceno. Asimismo, estudios más completos identifican hasta 22 intermedios de transformación de este sustrato que incluyen el 2-naftol, 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, aromáticos pequeños como el ácido ftálico, y ftalimida, así como ácidos alifáticos tipo fumárico, succínico, maleico y malónico. Entre los compuestos de bajo peso molecular encontramos a los ácidos oxálico, acético y fórmico. En la Figura 2.7 se presenta el mecanismo simplificado de la fotodegradación del naranja II (19, 20).

Figura 2.6. Mecanismo simplificado de la fotodegradación del naranja II (19).



2.2.4. Factores que afectan a la fotodegradación catalítica.

En la fotodegradación catalítica aparecen diferentes factores que modifican el proceso influyendo en su cinética (19, 20).

2.2.4.1. Efecto de la concentración inicial de colorante.

En general, la velocidad de degradación fotocatalítica aumenta con la concentración en principio, sin embargo, a partir de cierta concentración de colorante la velocidad disminuye. Este fenómeno se explica por el hecho de que, a bajas concentraciones los radicales $\text{OH}\cdot$ generados en la superficie del catalizador son accesibles por las moléculas del colorante en disolución de forma más efectiva al aumentar su número, pero a medida que hay más moléculas presentes, la cantidad de radicales $\text{OH}\cdot$ disminuye al estar ocupados por moléculas de colorante todas las posiciones activas del catalizador, otra explicación para el fenómeno podría ser que a elevada concentración de colorante, el propio colorante absorbería mucha radiación UV evitando la llegada al catalizador y, por tanto, disminuyendo la cantidad de especies activas $\text{OH}\cdot$ y $\text{O}_2\cdot^-$.

2.2.4.2. Efecto de la concentración de carga de fotocatalizador.

En todos los tipos de reactor utilizados (estáticos, agitados o de flujo), las velocidades iniciales de reacción aumentan con la concentración de carga del fotocatalizador, dado que se trata de una reacción heterogénea. Sin embargo, en todos los estudios se observa que a partir de cierta concentración, en torno a 400-500 ppm, la velocidad no aumenta o lo hace ligeramente por lo que no se encuentran aplicaciones por encima de 2000 ppm cuando se utiliza anatasa.

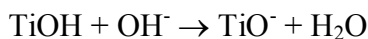
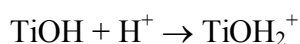
Este fenómeno se explica considerando que si bien el número de sitios activadores aumenta con la carga de catalizador, la penetración de la luz disminuye por la opacidad que induce el propio catalizador, disminuyendo el volumen fotoactivado y la velocidad de reacción. Además, en altas concentraciones de catalizador, se producen

fenómenos de aglomeración y sedimentación de los polvos catalizadores disminuyendo la efectividad catalítica.

En cualquier caso, el óptimo de carga depende del sustrato, del catalizador, del tipo de lámpara y del tipo de reactor por lo que deberá siempre ajustarse a los parámetros de operación considerados.

2.2.4.3. Efecto del pH.

El pH afecta de forma notable al proceso. En primera instancia afecta al estado de ionización de la superficie del catalizador, por ejemplo, en el caso de anatasa:



Asimismo, afecta a la ionización de los sustratos (caso de aminas o ácidos). *Bahnemann* (20) indica que las propiedades ácido-base de la superficie del catalizador influyen de manera notable sobre sus propiedades fotocatalíticas. Así, por ejemplo, la anatasa comercial *Degussa P-25* tiene un punto iso-electrónico de carga o de carga cero (*PIC*) a pH 6.8, por tanto, sus partículas presentan carga positiva a pH < 6.8 y negativa a pH mayor a este valor.

En segundo lugar, hay que considerar que los radicales oxidrilo se generan por reacción entre iones oxidrilo y una vacante positiva. Los iones oxidrilo son las especies oxidantes más activas en medios alcalinos y las vacantes en ácidos. Se ha establecido

experimentalmente que en alcalinos, la formación de radicales $\text{OH}\cdot$ es más fácil y, por tanto, la eficiencia fotocatalítica aumenta. Sin embargo, en estas condiciones la carga superficial negativa de las partículas del catalizador no ayuda, ya que repele a los iones oxidrilo, sin embargo esto no afecta en el caso de colorantes azoicos ácidos o triacinas con grupo azo.

En medios ácidos, la actividad reductora de los electrones libres puede tener bastante importancia en la degradación fotocatalítica de otros colorantes azoicos. Así para azo derivados aniónicos, tipo sulfonato, la eficiencia es mayor en medios ácidos, aumentando con el pH hasta alcanzar un máximo a pH en torno a 6,8 (punto iso-eléctrico de carga), y disminuyendo entre pH 7 y 11. Esta evolución se explica porque a un pH menor a 6.8, se adsorbe el colorante con mayor facilidad en el semiconductor, en cambio a pH superior, la repulsión de la carga superficial del catalizador impide una adsorción y ulterior reacción eficaz.

Sin embargo, en otros colorantes azoicos el óptimo se da en pH en torno a la neutralidad 6-7 y la actividad disminuye tanto en medios ácidos como alcalinos. El efecto inhibitor es más acusado en medios alcalinos (pH entre 11 y 13). Los radicales oxidrilo generados en estas condiciones no son eficaces.

El efecto del pH, por tanto, depende tanto del tipo de sustrato como del catalizador empleado, por lo que siempre es importante realizar estudios de optimización al respecto.

2.2.4.4. Efecto de la intensidad de luz y del tiempo de irradiación.

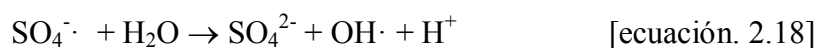
Ollis y colaboradores (19, 21), encuentran operando con anatasa en colorantes azoicos una variación de la actividad fotocatalítica en tres fases: (a) a baja intensidad de luz ($0-20 \text{ mW/cm}^2$) la velocidad crece linealmente con la intensidad (primer orden), (b) a intensidad intermedia (25 mW/cm^2), la velocidad depende de la raíz cuadrada de la intensidad (orden $\frac{1}{2}$), y (c) a altas intensidades, la velocidad es independiente de la intensidad. Esto es debido a que a bajas intensidades, las reacciones que involucran la formación de pares electrón-hueco son dominantes y su recombinación despreciable. Sin embargo, a mayores intensidades, la velocidad de recombinación es mayor y compite con la de formación.

Por otro lado, es evidente que los procesos de degradación tienen mayor avance a medida que se prolonga el tiempo de irradiación. Sin embargo, la velocidad del proceso disminuye con el tiempo de irradiación al seguir una cinética aparente de primer orden. Adicionalmente, pueden ocurrir fenómenos de competición para la degradación entre los compuestos iniciales y los intermedios de degradación. La baja velocidad de la decoloración después de un cierto tiempo de irradiación se debe a los siguientes motivos: (a) la dificultad de convertir los átomos de N del colorante en compuestos oxidados de nitrógeno, (b) la baja velocidad de reacción de las cortas cadenas alifáticas con los radicales $\text{OH}\cdot$, y (c) la desactivación del fotocatalizador por la desactivación de las posiciones activas por deposición de subproductos de degradación como puede ser el carbón.

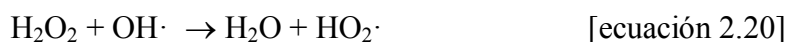
2.2.4.5. Efecto de los oxidantes.

Es sabido que la adición de oxidantes como H_2O_2 o $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ aumenta la efectividad de la fotocatálisis de azo derivados. Sus radicales intermediarios ($\text{OH}\cdot$ y $\text{SO}_4^{\cdot-}$) generados por la reacción respectiva con electrones ejercen una doble función. Por un lado, como oxidantes efectivos ellos mismos y por otro, como sumideros de fotoelectrones, evitando la recombinación electrón-hueco.

Asimismo el peróxido puede ser un eficiente suministrador de oxígeno en aquellos procesos en los que no existe una buena oxigenación por rápido consumo o por bajas tasas de transferencia. La presencia de persulfato influye de manera positiva sobre la velocidad de mineralización a pesar de la reducción de pH que supone de acuerdo con la reacción de descomposición descrita en la ecuación 2.18.



Sin embargo, el peróxido de hidrógeno también puede ser un eficiente sumidero de huecos y radicales $\text{OH}\cdot$, en altas concentraciones, de acuerdo con:





Ya que tanto las vacantes, como los radicales $\text{OH}\cdot$, actúan como potentes oxidantes efectivos en la degradación fotocatalítica, los peróxidos, bajo ciertas condiciones, pueden actuar como inhibidores de la misma. Por esta razón, su adición debe ser analizada de una manera directa en la práctica, para cada una de las aplicaciones requeridas.

2.2.4.6. Efecto de los ácidos húmicos, iones naturales y disolventes.

A menudo, las aguas industriales sometidas a depuración fotocatalítica pueden contener ácidos húmicos, iones inorgánicos y presencia de disolventes orgánicos. Estos agentes pueden competir con el substrato objetivo de la degradación y/o desactivando el catalizador. Asimismo, pueden actuar como dispersadores de luz, evitando el flujo eficiente de radiación luminosa.

Los ácido húmicos actúan como agentes inhibidores por los tres motivos anteriormente expuestos: atenuación luminosa, competencia reactiva y desactivación del fotocatalizador. Paralelamente, la presencia de disolventes orgánicos como acetonitrilo y etanol, así como de fenoles, o productos aromáticos, presentan efecto inhibidor sobre la fotodegradación de colorantes azoicos. Entre los contaminantes inorgánicos, el HCl es el de efecto inhibidor más acusado seguido de H_3PO_4 . Este efecto, se explica por la reacción de los aniones con vacantes foto-electrónicas y radicales $\text{OH}\cdot$. Probablemente, los iones también compitan con el colorante por las especies foto-oxidantes, formando radicales, $\text{Cl}\cdot$ ó $\text{NO}_3\cdot$, por ejemplo. Sin embargo, la fuerte adsorción de estos iones sobre el fotocatalizador inactivándolo sería la primera causa de su efecto inhibidor.

Algunos autores han constatado el efecto inhibidor de Cu^{2+} y Fe^{3+} en determinados colorantes, otros en cambio encuentran efectos benéficos para casos concretos (6).

Referencias.

1. Kodama, F., Suzuki, J. “*How Japanies Companies have used Scientific Advances to Restructure their Business: The Receiver-Active*”, National System of Innovation, World Development, vol. 35, sup. 6, pág. 976-990, año 2007 (ARTÍCULO)
2. Hiroshi, I., Hashimoto, K. “*Photocatalytic Active Surfaces and Photo-Induced High Hydrophilicity/High Hydrophobicity*”, Hdb Env Chem, vol. 2, sup. M, pág. 425-450, año 2005 (ARTÍCULO)
3. Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T. “*TiO₂ Photocatalysis. Fundamentals and Applications*”, BKC Inc., Tokyo, año 1999 (LIBRO).
4. (a) Monrós, G., “*La Cerámica Plana Vidriada; Innovación y Sostenibilidad*”, Cap. 4, Ayuntamiento de Castellón, año 2007 (LIBRO), (b) Ohko, Y., Utsumi, Y., Niwa, C., Tatsuma, T., Kowayabakawa, K., Satoh, Y., Kubota, Y., Fujishima, A., “*Self-sterilizing and self-cleaning of silicone catheters coated with TiO₂ photocatalyst thin films: A preclinical work*”, J. of Biomedical Material Research, vol. 58, pág. 97-101, año 2001 (ARTÍCULO) (c) Vuillet, E., Emrnelin, C., Chovelon, J.M., Guillard, C., Hernann, J.M., “*Photocatalytic Degradations over TiO₂*”, Applied Catalyst B. Environmental, vol. 38, pág. 127-131, año 2002 (ARTÍCULO)
5. Javan, A., “*The Optical Properties of Materials*”, Scientific American, vol. 217, pág. 238-248, año 1997 (ARTÍCULO)
6. Blesa, M.A., Sanchez B, B., (eds). “*Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*”, CIEMAT, Madrid, año 2004. (LIBRO)
7. Malato, S., Blanco, J., Maldonado, M.I., Fernández-Ibañez, P., Campos, A., “*Optimising Solar Photocatalytic Mineralization of pesticides by adding inorganic oxidising species: application to the recycling of pesticide containers*”, Appl. Catal. B. Environ. vol. 28, pág. 163-174, año 2000 (ARTÍCULO)
8. Borja, R., Banks, C.J., Maestro-Durán, R., Alba, J., “*The effects of the most important constituents of olive mill wastewater on batch anaerobic methanogenesis*”, Environmental Technology vol. 17, pág. 167-174, año 1996 (LIBRO)
9. Tomlin, C.D.S., “*The pesticide manual 11th edition*”, British Crop Protection Council, Farham, Surrey, UK, año 1997 (LIBRO)
10. “*REACH stands for Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*”. REACH [Regulation \(EC\) No 1907/2006](#) and [Directive 2006/121/EC](#) amending Directive 67/548/EEC were published in the Official Journal on 30 December 2006 (BOLETÍN DE LA UNIÓN EUROPEA)
11. Malato, S., Maldonado, M.I., Blanco, J., “*Descontaminación de aguas de lavado de plaguicidas mediante fotocatálisis solar*”, CIEMAT, España, ISBN 84-7834-406-3, año 2001 (LIBRO)
12. RD sobre emisiones de COVs (RESÚMEN)
13. Vidal, A., Trincado, P., Jerez, M., Blanco, J., Malato, S., Fernández, P., “*Oxidación solar fotocatalítica. Aplicación al tratamiento de efluentes cianurados*”, Ingeniería Química, vol. 375, pág. 161-65, año 2001 (ARTÍCULO)

14. Wang, Y., "Azoic mineralization by photocatalysis", *Water Resources*, vol. 34, pág. 990-94, año 2000 (ARTÍCULO)
15. Borgarello, E., Serpone, N., Eno, G., Harris, R., Pelizzetti, E., Minero, C., "Heavy metals detoxification by photocatalysis", *Inorganic Chemistry*, vol. 25, pág. 4499-4503, año 1986 (ARTÍCULO)
16. Cervera, S., Gimenez, J., Curcó, D., Aguado, M.A., "Study of the technical feasibility of the photocatalytic detoxification processes with concentrated solar light", Final Report, Procitec, Universidad de Barcelona, año 1993 (RESÚMEN)
17. Blake, D.M., "Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells", *Separation and Purification Methods*, vol. 28, sup. 1, pág. 50, año 1999 (ARTÍCULO)
18. Watts, R.A., Kong, S., Orr, M.P., Miller, G.C., Henry, B.E., "Photocatalytic inactivation of coliform bacteria and viruses in secondary wastewater effluent", *Water Research*, vol. 29, pág. 95-100, año 1995 (ARTÍCULO)
19. Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review", *App. Catalyst B: Environmental* vol. 49, sup. 1, pág. 14, año 2004 (ARTÍCULO)
20. (a) Hachem, C., Bocquillon, F., Zahraa, O., Bouchy, M., "Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process", *Dyes and Pigments* vol. 49, pág. 117-125, año 2001 (ARTÍCULO), (b) Environmental photochemistry. "Quantitative adsorption and FTIR studies during the TiO₂-Photocatalyzed degradation of Orange II", *Langmuir* vol. 16, pág. 1102-1108, año 2000 (ARTÍCULO)
21. Ollis, D.F., Pelizzetti, E., Serpone, N., *Environ. Sci. Tech.* vol. 25, pág. 1523-15228, año 1991 (ARTÍCULO)
22. Goehner, R.P., Eatough, M.O., "A study of grazing incidence configurations and their effect on X-ray diffraction data", *Powder Diffraction* vol. 7, pág. 2-5, año 1992 (ARTÍCULO)

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA, TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y OBJETIVOS

3.1. METODOLOGÍA SOL-GEL

El proceso *sol-gel* representa una nueva alternativa para la preparación de vidrios y cerámicas. Este proceso se utiliza en la obtención de materiales y consiste en la preparación de un *sol*, la gelificación del mismo (*gel*) y la eliminación del solvente para formar el sólido. Se aplica ampliamente como alternativa a la síntesis de óxidos inorgánicos por los métodos de la química tradicional. Este proceso ofrece muchas ventajas cuando se compara con la ruta convencional para producir vidrios y cerámicas a partir de polvos.

Un *sol*, es una dispersión de partículas coloidales en fase líquida que son suficientemente pequeñas como para permanecer suspendidas por movimiento browniano. Un *gel*, es un sólido consistente por al menos dos fases: una sólida que forma una red que atrapa e inmoviliza a otra que es líquida (solvente). Después de la transición *sol-gel*, la fase solvente se elimina de los poros de la red interconectada. Si se hace mediante un tratamiento térmico convencional, el resultado es un xerogel más o menos monolítico. Si se realiza a través de evacuación supercrítica, el resultado es un aerogel de alta porosidad y muy baja densidad (1). Los xerogeles, son más densos que los aerogeles, tienen un área superficial grande y son a menudo microporosos; estos pueden usarse como soporte de catalizadores, conductores iónicos (cuando son dopados apropiadamente), y como precursores para una gran variedad de vidrios, cerámicas, recubrimientos y fibras, dependiendo del método de preparación. En el proceso *sol-gel*, la disolución precursora puede incluir alcóxidos metálicos, soluciones salinas metálicas, y otras soluciones conteniendo complejos metálicos (2, 3). Los precursores más comúnmente utilizados en el proceso son los alcóxidos metálicos, éstos reaccionan con agua a través de las reacciones de hidrólisis y condensación (llegando a ser prácticamente una polimerización), hasta conducir a un óxido metálico amorfo, el

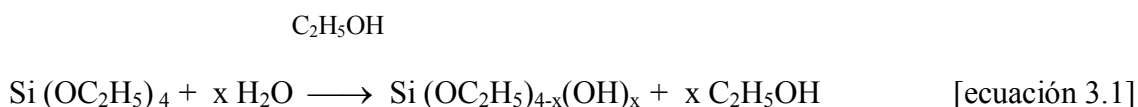
3. Metodología, técnicas de caracterización y objetivos

alcohol producido durante la reacción de hidrólisis se elimina fácilmente durante el proceso.

Las aplicaciones del proceso *sol-gel* derivan de las diferentes formas obtenidas directamente del estado *gel* (ejemplo: monolitos, películas, fibras y polvos) combinando las bajas temperaturas involucradas en el proceso, el control de la composición (relativamente fácil) y la microestructura. Entre los usos se pueden destacar:

- (i) Monolitos: componentes ópticos, superaisladores transparentes y vidrios de muy baja expansión térmica.
- (ii) Fibras: refuerzos en composites y textiles refractarios.
- (iii) Películas delgadas y recubrimientos: es posible encontrar aplicaciones para producir recubrimientos ópticos, protectores o porosos.
- (iv) Materiales compuestos (*composites*): producción de geles con materiales anfitriones tales como partículas metálicas u orgánicas.

En los vidrios de base sílice, la red vítrea se desarrolla por polimerización *sol-gel* de un alcóxido de silicio, típicamente $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, tetraetilortosilicato (TEOS). La reacción de hidrólisis ocurre cuando TEOS y agua se mezclan en un solvente común, generalmente alcohol etílico, como se esquematiza en la siguiente reacción:



Se generan grupos SiOH, llamados silanoles como producto intermedio de la reacción. Idealmente, la hidrólisis completa del alcóxido daría como resultado ácido silícico, Si (OH)₄ lo que en realidad no ocurre. Una vez que comienzan a aparecer los silanoles, se inicia el proceso de condensación, que puede ocurrir entre dos silanoles o un silanol y un grupo etoxi, OC₂H₅, para formar un puente de oxígeno o un grupo siloxano, Si-O-Si. En esta etapa final, puede regenerarse agua o etanol. Cuando se forman suficientes enlaces interconectados Si-O-Si en una región, se comportan colectivamente como si fueran partículas coloidales o *soles*.

En el proceso de *hidrólisis-condensación* o *hidrólisis-polimerización* las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren con la presencia de catalizadores ácidos o bases mediante reacciones de sustitución que compiten con los procesos de polimerización anteriormente descritos.

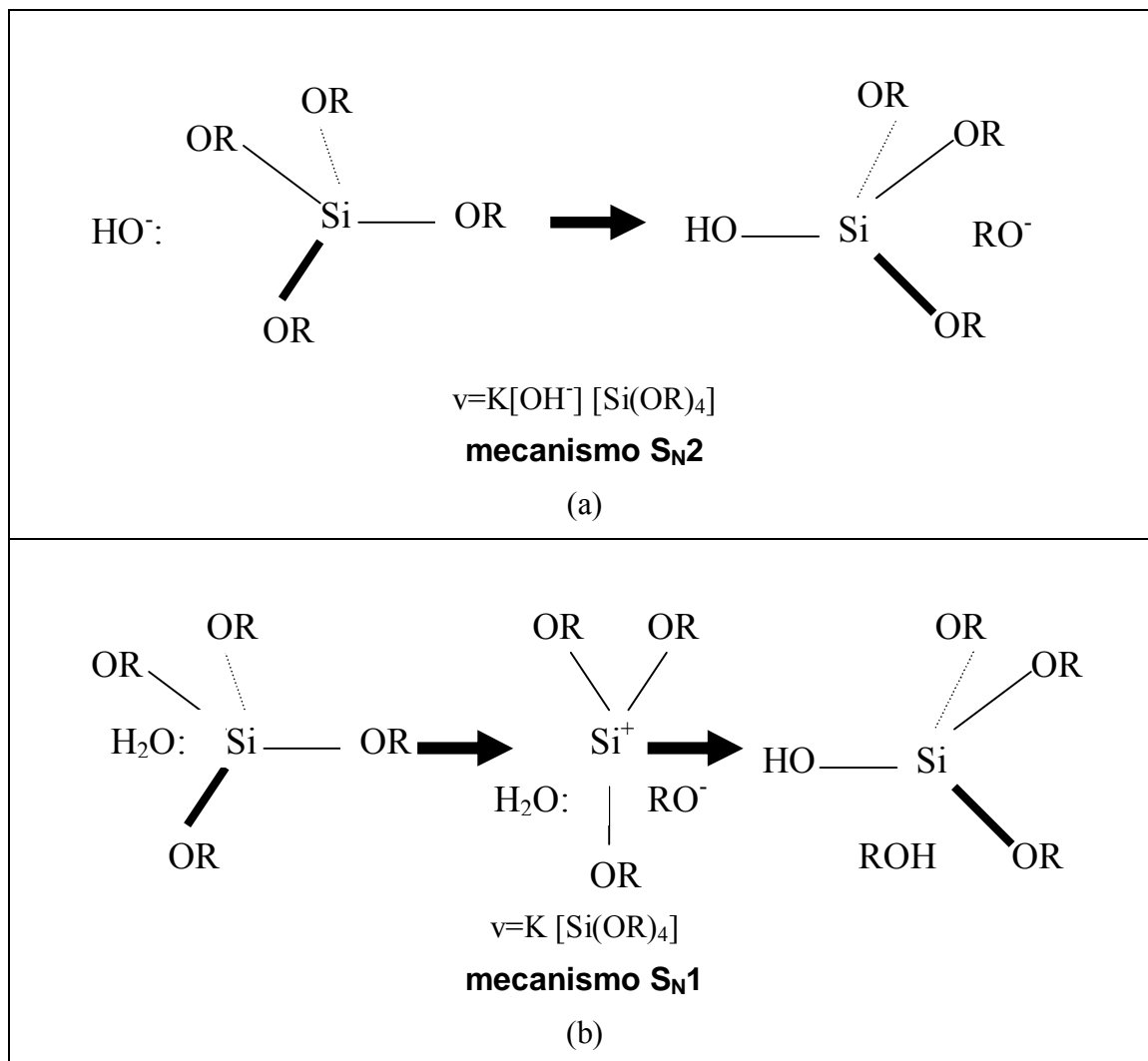
El mecanismo de hidrólisis se puede analizar de acuerdo con el modelo de *Hughes* e *Ingold* sobre las reacciones de sustitución nucleofílica sobre hidrocarburos.

Si la hidrólisis transcurre en medio básico, la cinética es del tipo bimolecular, por ataque nucleofílico del grupo OH⁻ sobre el átomo de silicio de acuerdo con el esquema de la Figura 3.a (*mecanismo S_N2*). En este proceso, se produce inversión de la configuración de la especie alcóxido, de manera que el grupo OR saliente lo hace por el extremo opuesto al ataque nucleofílico. La cinética del proceso depende tanto de la concentración del sustrato como del nucleofílico y los solventes más interesantes son los polares apróticos como las cetonas sin grupos salientes, en cambio, los solventes próticos como el metanol o etanol retardan el proceso. Los sustratos muy sustituidos presentan un alto impedimento estérico ya que el agente nucleofílico no puede interaccionar con el silicio al impedírselo éstos, sin embargo, a medida que la

sustitución es menor, el impedimento estérico disminuye y la hidrólisis es más fácil. En general, la hidrólisis alcalina es rápida y genera polímeros poco relevantes.

Si la hidrólisis transcurre en medio ácido, la cinética es del tipo unimolecular, por eliminación del grupo saliente y formación de un silicocación intermediario (*mecanismo S_N1*) (4, 5). El agente nucleofílico (el agua en este caso) puede entrar por cualquier lado del catión intermedio planar y no se observa cambio en la configuración del sustrato (Véase Figura 3.b). La cinética del proceso depende sólo de la concentración de sustrato, asimismo la formación del catión intermedio es favorecido por medios de reacción próticos. A medida que la sustitución progresa el catión disminuye su estabilidad por pérdida del efecto donador de carga estabilizante de los grupos orgánicos, en consecuencia, la hidrólisis es más complicada y disminuye la velocidad con el avance de la sustitución. Por tanto, al estar impedida la hidrólisis, los procesos de polimerización pueden desarrollarse de manera que la hidrólisis ácida permite un control de la misma y generación efectiva de polímeros.

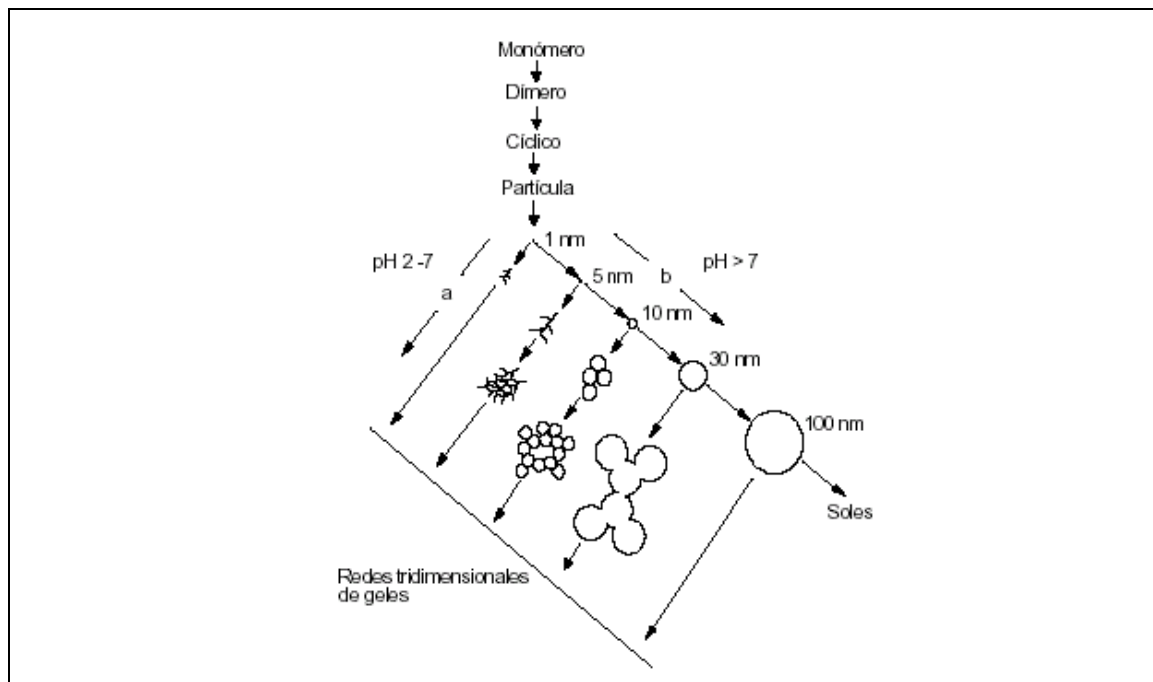
Con el tiempo, las partículas coloidales y las especies de sílice condensada se unen para formar redes tridimensionales. En la gelificación, la viscosidad se incrementa de manera notable, para finalmente formar un sólido que adopta la forma del recipiente o molde que contiene al material. El proceso ideal se ilustra de manera esquemática en la Figura 3.2, donde como se puede ver, el monómero en el proceso de gelificación, va polimerizando para formar la partícula. En catálisis básica, donde predomina la hidrólisis, se generarán partículas poco entrecruzadas, en la hidrólisis ácida donde la polimerización es importante el material generará estructuras ramificadas.

Figura 3.1. Mecanismo de hidrólisis de alcóxidos de silicio (5).

Cuando se elimina el solvente por evaporación para formar xerogeles, se espera que el material colapse a una red con enlaces entrecruzados adicionales, cuyo número depende de los grupos no reactivos -OR y -OH que entran en contacto. Las diferentes estructuras de los geles hidrolizados responden de manera diferente a la forma de

desaparición del solvente que puede ser lenta para el catalizador ácido, y rápida para el catalizador básico.

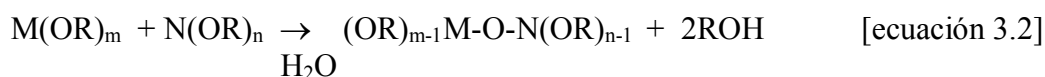
Figura 3.2. Esquema ideal del proceso de hidrólisis-polimerización (1).



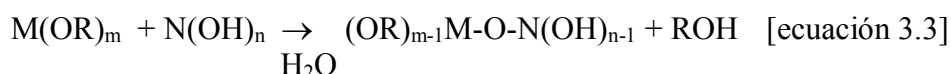
En el caso de vidriados multicomponente, como es el caso que nos ocupa, en la metodología *sol-gel* podemos distinguir dos estrategias de síntesis: geles monofásicos, químicos o poliméricos en los que la mezcla de los componentes es homogénea a nivel molecular y los geles polifásicos, físicos o coloidales en los que los componentes mantienen su identidad a escala nanométrica o submicrónica (4, 5).

Los geles monofásicos multicomponente, se preparan por mezclas de alcóxidos de cada uno de los precursores cuyas cinéticas de hidrólisis-condensación se ajustan

para la generación de una estructura polimérica conjunta, que en una aproximación idealizada de formación de un dímero, podría expresarse según la ecuación 3.2:



En general, el ajuste de las cinéticas de hidrólisis de alcóxidos es muy complicada y es fácil que se segreguen partículas del alcóxido más rápido en la hidrólisis, la utilización de agentes acomplejantes como las policetonas puede facilitar la armonización hidrolítica. Sin embargo, es menos dificultoso, en muchas ocasiones operar utilizando el alcóxido del componente mayoritario, gel matriz, que hidroliza en presencia de sales solubles del resto de precursores, de manera que los cationes hidrolizados en el medio de reacción se incorporan de forma ideal al esqueleto polimérico del alcóxido tal y como se indica en la ecuación 3.3, expresada de forma simplificada para la generación de un dímero.



Es evidente que la síntesis de geles monofásicos, en sentido estricto, es compleja al operar muchas variables de síntesis. Asimismo en la estrategia del gel matriz, es necesario desarrollar la formación de las especies hidrolizadas de los cationes huésped operando sobre el pH de reacción. El nivel de homogeneidad logrado es difícil de evaluar.

3. Metodología, técnicas de caracterización y objetivos

En el presente trabajo, se ha desarrollado la síntesis de vidriados cerámicos de base sílice asimilables a vidriados cerámicos industriales en los que el alcóxido de silicio, componente más significativo en la formulación del vidriado, se ha elegido como gel matriz. Para la obtención de los geles monofásicos, los cationes huésped se han incorporado mediante la hidrólisis lenta de la disolución ácida transparente en la que el gel matriz se introdujo en último lugar, el gel polifásico se obtuvo por modificación controlada del pH de esta disolución por adición de amoníaco concentrado.

Los vidriados cerámicos industriales de base sílicea, utilizados en la producción de baldosas cerámicas vidriadas, se obtienen de forma convencional por la fusión de las materias primas a elevada temperatura (en torno a 1500°C) y su posterior enfriamiento rápido por vertido sobre agua o por corriente de aire. Estos materiales así obtenidos en forma de pellets o de escamas se denominan fritas que son micronizadas para su incorporación como recubrimiento cerámico en los esmaltes y vidriados cerámicos. Con la metodología *sol-gel*, comentada anteriormente, es posible obtener materiales similares a baja temperatura en forma de polvos amorfos. Por tanto, mediante esta vía la obtención de los diferentes vidriados se simplifica en gran medida, evitándose inconvenientes del proceso de fritado como la utilización de hornos acrisolados a elevadas temperaturas y las posibles fluctuaciones de composición.

Genéricamente, y a modo de resumen, la ruta empleada para la obtención de los distintos vidriados, consta de los siguientes pasos (véase Figura 3.3)

1) Dosificación de precursores: En todos los casos, se ha empleado como disolvente 150 mL de agua destilada, sales de nitrato de elevada pureza en la introducción de alcalinos y metales, así como el gel matriz tetraetilortosilicato (TEOS) precursor de silicio.

2) Obtención del *sol*: Se han disuelto lentamente, todos los precursores necesarios para la obtención de los vidriados, mediante agitación continua a temperatura no superior a 70°C en una placa calefactora. Se ha tenido especial atención, tras cada adición, a la perfecta homogeneización de los componentes de la mezcla en la disolución, así como a los posibles cambios bruscos de pH, los cuales podrían haber dado lugar a insolubilidades de los componentes de la mezcla. Las adiciones siempre han empezado con el ácido bórico, sal de zinc, sal de aluminio, sal de potasio, sal de calcio, sal de modificador si era necesario, y finalmente adición de TEOS. En todos los casos, el pH final del gel ha sido de 2-3.

3) Obtención del gel: Como anteriormente se ha indicado, la obtención del gel varió según el tipo de muestra preparada.

a) Para la obtención del gel de tipo monofásico o polimérico, la disolución de los precursores se dejó en agitación hasta la formación del gel transparente por desarrollo del proceso de cohidrolisis-condensación del gel matriz TEOS.

b) Para obtener el gel polifásico o físico, una vez disueltos los componentes de la mezcla y tras añadir TEOS, se introdujo NH_3 al 25%, (catalizador del proceso) hasta obtener un pH de 8.

4) Secado del gel: En todos los casos, los geles, tanto monofásicos como polifásicos, se han secado en estufa a 110°C durante 48 horas. El producto seco se ha molturado en un mortero de porcelana proporcionando polvos de muy fina granulometría.

5) Tratamiento térmico de estabilización: Los polvos obtenidos tras el secado contienen en su composición un elevado porcentaje de nitratos, como consecuencia de la disolución de sales de este anión, y éstos se han retenido en el proceso de

gelificación. Para lograr la estabilización de los geles, se ha procedido a una calcina de los mismos a 600°C durante 1 hora. Posteriormente, se han dejado enfriar a temperatura ambiente y se han molturado en un mortero de porcelana. Con este tratamiento térmico, por encima de la temperatura de descomposición de los nitratos, y por debajo de la temperatura de vitrificación de los materiales formados, se persigue por tanto, eliminar las especies aniónicas de los polvos y conseguir obtener un vidriado sol-gel o material oxídico amorfo de características asimilables al vidriado convencional obtenido por fritado a 1500°C.

Figura 3.3. Esquema resumen de la preparación de las muestras en polvo por procedimiento *sol-gel*.



3.2. METODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS.

3.2.1. Espectroscopia UV-Vis-NIR por reflectancia difusa.

La radiación reflejada por las sustancias puede ser especular o difusa. La espectroscopia de reflectancia aborda este fenómeno para aportar información sobre las muestras (7).

La reflectancia especular sigue las *Leyes de Fresnel* y predomina cuando el material sobre el que se produce la reflexión, tiene altos valores en los coeficientes de reflexión para la longitud de onda incidente.

La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión, predominando cuando los materiales de la superficie reflectante son débilmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación, es grande en relación a la longitud de onda.

Las medidas de reflectancia en condiciones normales, contienen las dos componentes de la reflexión. La componente especular contiene muy escasa información sobre la composición, por lo que su contribución a las medidas se minimiza con la posición del detector con respecto a la muestra, mientras que la componente difusa es la que aporta información útil acerca de la muestra, siendo la base de las medidas que se realizan con esta técnica. La reflectancia difusa, se explica por la teoría de *Kubelka-Munk*. Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que

la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción k y de dispersión s . En el caso de muestras opacas y de espesor infinito, la función de *Kubelka-Munk* se describe mediante la ecuación 3.4:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad [\text{ecuación 3.4}]$$

donde R_{∞} es la reflectancia absoluta de la muestra o fracción de radiación reflejada.

En análisis cuantitativo la ecuación 3.4, puede escribirse en función de la concentración del analito absorbente (c) como:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} = \frac{ac}{s} \quad [\text{ecuación 3.5}]$$

Siendo a la absorptividad molar.

En la práctica, en vez de usar la reflectancia absoluta R_{∞} se utiliza la reflectancia relativa R , que es la relación entre las intensidades de luz reflejadas por la muestra y por un estándar. El estándar es un material estable, con una elevada y relativa constante de reflectancia absoluta en el UV-Vis-NIR, tal como el sulfato de bario, óxido de magnesio o placas cerámicas de alúmina de alta pureza.

Rescribiendo la ecuación de Kubelka-Munck en términos de reflectancia relativa se obtiene:

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{ac}{s} \quad [\text{ecuación 3.6}]$$

Así, para aquellas muestras que siguen esta relación, el gráfico de $f(R)$ en función de la concentración es una línea recta con pendiente a/s . Sin embargo, si la matriz presenta absorción o si el analito tiene bandas de absorción intensas, la reflectancia difusa de las muestras no cumple la ecuación de *Kubelka-Munk* y el gráfico de $f(R)$ frente a la concentración no es lineal.

Se acepta la ecuación de *Kubelka-Munk* (ecuación límite al igual que la *ley de Lambert-Beer*) cuando se aplica a bandas absorbentes de baja intensidad, o sea, cuando el producto de la absorptividad por la concentración es bajo. Este supuesto se cumple en UV-Vis-NIR, pero como no puede aislarse la absorción del analito de la absorción de la matriz (que frecuentemente absorbe fuertemente a la misma longitud de onda que el analito), se producen desviaciones de la ecuación.

Desde un punto de vista práctico, una alternativa muy utilizada es la aplicación de una relación entre la concentración y la reflectancia relativa análoga a la *ley de Beer*:

$$\text{Log}\left(\frac{R_{\text{estándar}}}{R_{\text{muestra}}}\right) = \text{Log}\left(\frac{1}{R_{\text{muestra}}}\right) + \text{Log}(R_{\text{estándar}}) \approx \frac{ac}{s} \quad [\text{ecuación 3.7}]$$

3. Metodología, técnicas de caracterización y objetivos

Para radiación monocromática, el $\text{Log}(R_{\text{estándar}})$ es constante y la ecuación puede escribirse como:

$$A = \text{Log}\left(\frac{1}{R}\right) = a'c \quad [\text{ecuación 3.8}]$$

donde A es la absorbancia aparente, R la reflectancia relativa, c la concentración y a' una constante de proporcionalidad. Aunque esta expresión no tiene las bases teóricas de la ecuación de *Kubelka-Munk*, proporciona resultados muy satisfactorios en las condiciones usadas en muchas aplicaciones de la espectrofotometría por reflectancia difusa.

El mecanismo de funcionamiento se representa en la Figura 3.4, en ella se observa la presencia de la cámara esférica recubierta con un material altamente reflectante que recoge la radiación difusa y la conduce al detector. La luz re-emitida por la muestra se compara con la de la referencia del blanco (8).

Las aplicaciones de la teoría de la reflexión difusa son muy numerosas en el campo de la química. El método permite:

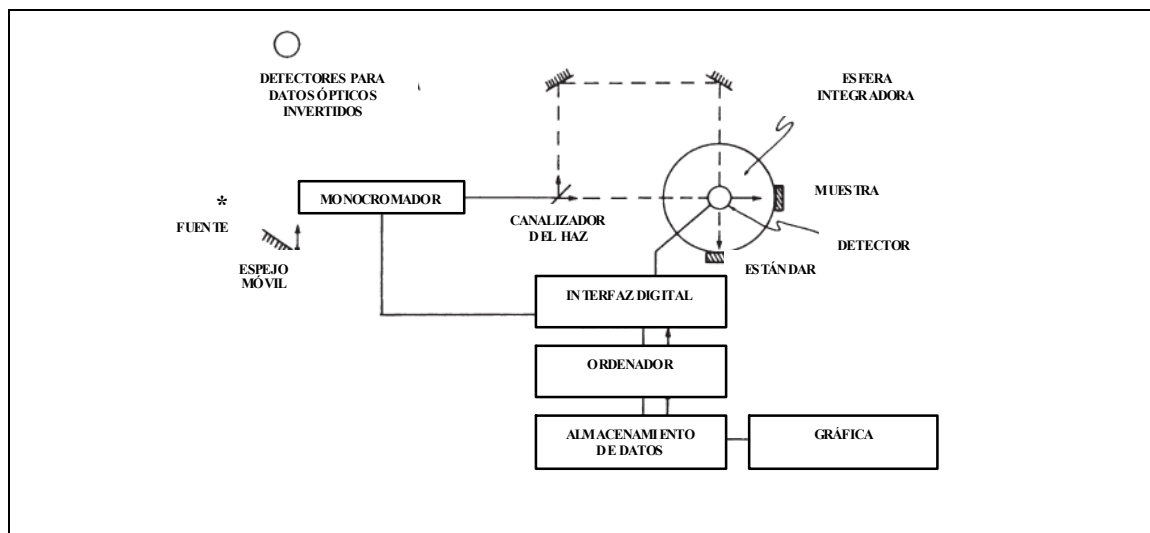
- 1.) Determinar con precisión la estequiometría de compuestos sólidos obtenidos por reacción sólido-sólido.
- 2.) Confirmar si las especies presentes en disolución, e identificadas por otros métodos físicos posibles (análisis elemental y radio-

cristalográfico), son idénticas en el sólido que ha sido cristalizado a partir de la disolución.

- 3.) Obtener un espectro de absorción de sustancias inestables en disolución o insolubles que revele datos como los niveles electrónicos.
- 4.) Estudiar el espectro de absorción de moléculas adsorbidas sobre diversas superficies activas.
- 5.) Obtener análisis cuantitativos con la utilización de la función de Kubelka-Munk.

En el presente trabajo, se ha empleado un espectrofotómetro de UV-Vis-NIR de la marca *Perkin-Elmer* modelo *Lambda 19*. En el caso de la caracterización de polvos, y vidriados depositados sobre baldosas, los espectros se realizaron entre 200 y 800 nm, con el fin de detectar las bandas más importantes de absorción en la región del UV-Vis.

Figura 3.4. Esquema del espectrofotómetro de UV-Vis-NIR de reflectancia difusa. (8)



3.2.2. Difracción de rayos x.

La mayoría de las sustancias sólidas son policristalinas, es decir, suelen componerse de muchos cristales de muy reducido tamaño que pueden tener orientaciones completamente al azar (sólo en casos excepcionales pueden presentarse de forma monocristalina). La técnica de difracción de rayos x, es altamente eficaz para la obtención de información acerca de la estructura y composición de los materiales. Por analogía con la difracción de la luz en redes ópticas, los cristales (estructuras repetidas regularmente en el espacio) son capaces de difractar la radiación incidente cuya longitud de onda sea similar a la separación interatómica, es decir, aquella que posea 1 \AA aproximadamente. Habitualmente, suele emplearse la radiación K_{α} característica emitida por el cobre y cuyo valor es igual a $1,5418 \text{ \AA}$. En el interior del cristal, al producirse la difracción, los átomos o iones actúan como fuentes puntuales secundarias para la emisión de estos rayos incidentes. Históricamente, entre las diferentes teorías

que explican el fenómeno, se han utilizado dos aproximaciones para tratar de forma simple la difracción de rayos x en cristales, como son las *ecuaciones de Laue* y la *ley de Bragg* (9,10).

Como la difracción es un fenómeno tridimensional, un cristal se puede considerar como filas de átomos separados periódicamente según las tres traslaciones fundamentales del mismo (a, b, c). Para que los átomos de estas filas difracten en fase al incidir los rayos x, la diferencia de trayecto entre dos rayos debe ser igual a un número entero de longitudes de onda (11, 12)

$$\begin{array}{lll} a \cdot (S-S_0)=h\lambda & a(\cos\psi-\cos\psi_0)=h\lambda & \\ b \cdot (S-S_0)=k\lambda & \text{ó} & b(\cos\chi-\cos\chi_0)=k\lambda \\ c \cdot (S-S_0)=l\lambda & & c(\cos\omega-\cos\omega_0)=l\lambda \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Ecuaciones de Laue} \\ [ecuación 3.9] \end{array}$$

donde h, k, l son tres números enteros, positivos o negativos (cero incluido), ψ , ψ_0 , χ , χ_0 , ω y ω_0 son los ángulos que forman los vértices unitarios S_0 y S con las filas reticulares de periodos a, b, c, respectivamente.

La aproximación de *Bragg* para la difracción, supone los cristales como elementos constituidos en capas o planos los cuales actúan como un espejo semitransparente. Alguno de los rayos x son reflejados fuera del plano con el ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, y el resto son transmitidos para ser reflejados con éxito por los sucesivos planos.

La derivación de la *ley de Bragg* se muestra en la Figura 3.5. Dos haces de rayos x, 1 y 2, son reflejados desde planos adyacentes A y B dentro del cristal, y se desea saber bajo qué condiciones los haces reflejados 1' y 2' están en fase. El haz 2'

tiene que viajar una distancia extra xyz con respecto al haz $1'$, y para que $1'$ y $2'$ estén en fase, la distancia xyz debe ser igual al total de longitudes de onda. La distancia perpendicular entre pares de planos adyacentes, el espaciado d y el ángulo de incidencia, o *ángulo de Bragg* θ , están relacionados con la distancia xy por:

$$xy = yz = d \cdot \sin\theta \quad [\text{ecuación 3.10}]$$

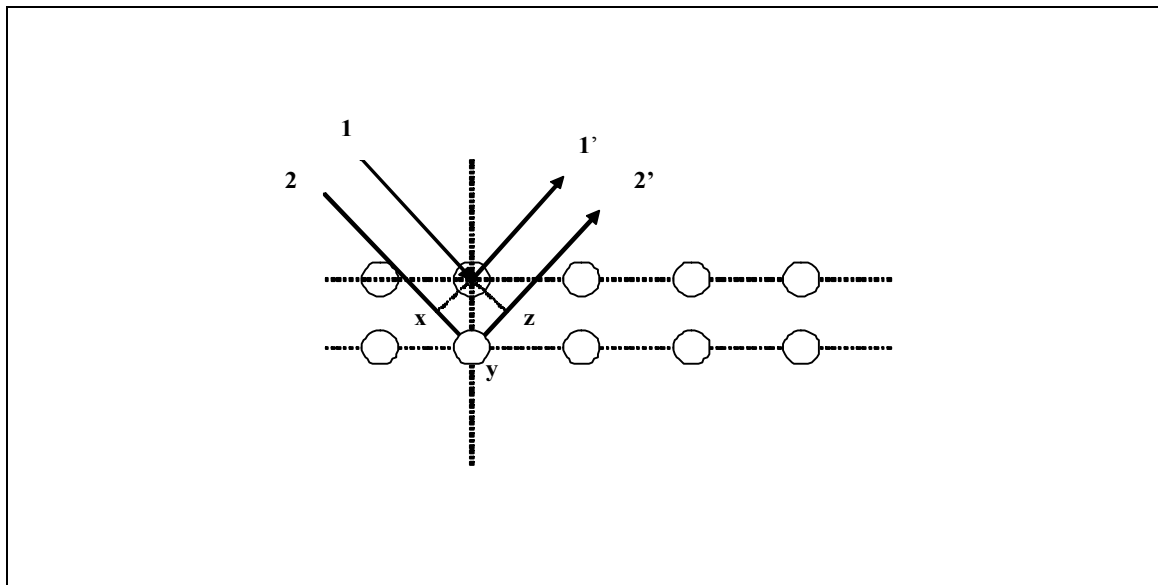
$$xyz = 2 d \cdot \sin\theta \quad [\text{ecuación 3.11}]$$

$$xyz = n \cdot \lambda \quad [\text{ecuación 3.12}]$$

Por tanto,

$$2 d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad \text{Ley de Bragg.} \quad [\text{ecuación 3.13}]$$

Figura 3.5. Planos de difracción que favorecen la *Ley de Bragg*.



Dado que se satisface la ley de Bragg, los haces reflejados están en fase e interfieren constructivamente. En ángulos de incidencia diferentes al *ángulo de Bragg*, los haces reflejados se encuentran fuera de fase y tiene lugar la cancelación o interferencia destructiva. En cristales reales, los cuales contienen miles de planos, la *ley de Bragg* impone una ley restrictiva sobre los ángulos en los cuales puede ocurrir reflexión. Si el ángulo de incidencia no es correcto por más de unas pocas décimas de grado, la cancelación de los haces reflejados es completa. Para una familia de planos dada, son posibles normalmente varias soluciones de la *ley de Bragg*, para $n = 1, 2, 3$, etc... Es habitual, sin embargo, fijar $n = 1$, ya que por ejemplo para situaciones de $n = 2$, el espaciado d es reducido a la mitad doblando el número de planos de la familia.

El difractómetro de polvo es un instrumento que posee un contador electrónico que puede formar un ángulo variable con el haz incidente de rayos x (2θ entre $0-180^\circ$). La muestra se encuentra normalmente plana y se ilumina por un haz ligeramente divergente, que permite la generación de haces reflejados más intensos y fáciles de detectar, ya que el porta muestras divide el ángulo que forma el haz incidente y el eje del contador en dos partes iguales. Mecánicamente, el aparato funciona de modo que cuando la muestra gira un ángulo θ , el contador gira 2θ . Este movimiento $\theta-2\theta$, es el que ha hecho que se le denomine también con el nombre de difractómetro de dos círculos. Los registros obtenidos son gráficos. Normalmente, el ángulo de difracción varía de 2° a $160^\circ 2\theta$.

De acuerdo con el principio de la técnica, la determinación de las fases cristalinas presentes para los polvos sintetizados, se ha realizado con un difractómetro *Siemens* modelo *D5000* dotado de cátodo de cobre, filtro de níquel y monocromador de grafito. Las medidas se efectuaron en rotación a 30 rpm, con un voltaje de 40 KV y 40 mA, en el intervalo de 2θ de 20 a 70, para una velocidad de goniómetro de $0.05^\circ 2\theta/s$ y

tiempo de recogida de cuentas por paso, de 1segundo. Para las superficies esmaltadas, dado que la fotoactividad es un fenómeno superficial, la caracterización se realizó por difracción de rayos x rasante o de bajo ángulo de incidencia, necesaria dada la limitación del difractómetro convencional para estudiar capas finas, ya que la penetración de los rayos x en la muestra es mucho mayor que el espesor de la capa, y se detectan los cristales subyacentes que no intervienen en el proceso fotodegradativo. Si la superficie de la muestra se expone a la radiación en un ángulo bajo (típicamente $\approx 2^\circ$), la longitud efectiva del haz al atravesar la superficie aumenta un orden de magnitud. En el dispositivo de incidencia superficial se convierte la focalización de rayos x convencional de *Bragg-Brentano*, en un haz paralelo desacoplado montando un accesorio con largas rendijas *soller* con sus láminas perpendiculares al plano de difracción. En este estudio, llevado a cabo en el difractómetro *Siemens D5000*, se usó una rendija de baja divergencia, 0.1° , una rendija *soller* para limitar la divergencia axial en el lado del tubo y rendijas largas en el lado del detector (divergencias de 0.2 o 0.4°)

La interpretación de los resultados de los difractogramas obtenidos por difracción de rayos x se realizó basándose en las posiciones 2θ y la intensidad de los picos obtenidos. Dichos factores dependen de forma especial del tipo de muestra y la preparación de las mismas. Una vez se obtuvieron los respectivos gráficos, se compararon las fichas del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)* con el fin de determinar las fases presentes.

3.2.3. Picnometría de gases. Método B.E.T.

Es bien conocido que el método de preparación de los sólidos induce a estructuras porosas: La precipitación, la cristalización hidrotermal, la eliminación de

sustancias volátiles o la disolución selectiva de ciertos componentes producen poros en los materiales. La adsorción, se define como la acumulación de material (denominado adsorbato) en una superficie, proceso que es muy diferente de la absorción que se trata de un fenómeno de volumen. Se distinguen dos tipos de adsorción:

i) Fisisorción: la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química, suele ocurrir a temperaturas menores y, puede dar lugar a multicapas.

ii) Quimisorción: la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación, más o menos intensa, para dar lugar a una especie distinta. Este proceso es muy específico, ya que necesita de energías mayores que la fisisorción, además en este caso, se forman monocapas.

Las medidas de adsorción de gases, siguen un mecanismo de adsorción física y se utilizan ampliamente para la caracterización de una amplia variedad de sólidos porosos, como óxidos, carbones, zeolitas o polímeros orgánicos. A medida que disminuye el tamaño del poro aumenta el potencial de adsorción. En el caso de que el poro sea suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa, y a medida que aumenta la cantidad adsorbida, el adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas). La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción. Como aparece en la Figura 3.6, existen varios tipos de isoterma (15):

- La isoterma tipo I, se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas. Característica en los sólidos microporosos.

3. Metodología, técnicas de caracterización y objetivos

- La isoterma tipo II, es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón.

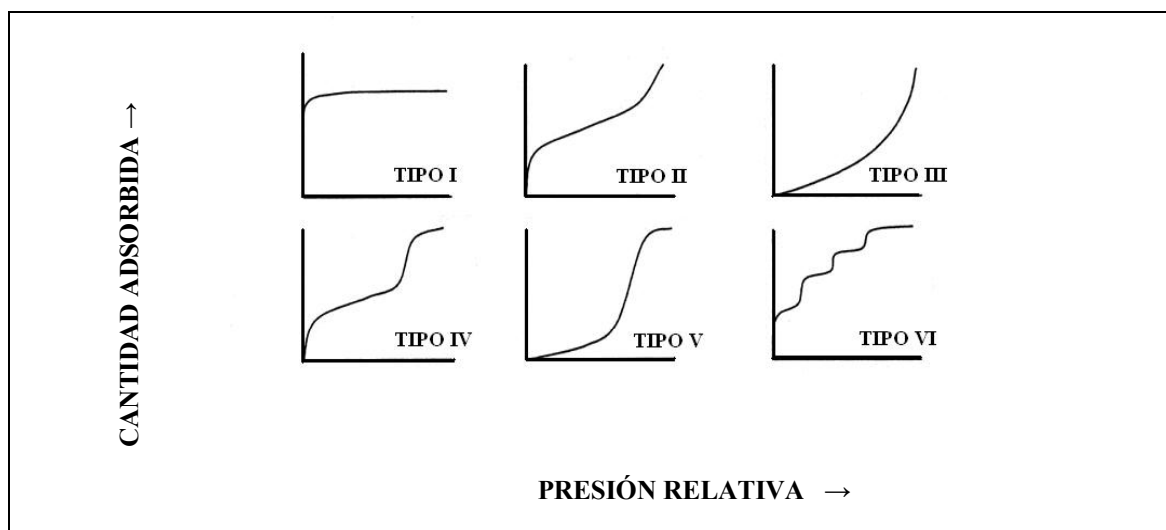
- La isoterma tipo III, ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Ejemplo: adsorción de agua en negros de carbón grafitizados.

- La isoterma tipo IV, es característica en sólidos mesoporosos y presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.

- La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.

- La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Ejemplo: adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

Figura 3.6. Isotermas de adsorción IUPAC (15)



El método BET, desarrollado por *Brunauer, Emmett y Teller*, se basa en la adsorción de un gas inerte a baja temperatura sobre una superficie sólida. En el caso de muestras con una superficie específica expuesta igual o superior a 5,0 m²/g, el gas analítico que se utiliza es el nitrógeno. Se determina por tanto, la cantidad adsorbida de éste en el equilibrio, a su punto de ebullición normal (-195.8 °C) y en un intervalo de presiones inferior a una atmósfera (14). Los datos obtenidos requieren de un equipo capaz de medir volumétrica o gravimétricamente la cantidad de moléculas de este gas que son adsorbidas como una monocapa por el sólido en análisis (cuando los materiales presentan superficies específicas inferiores a 5,0 m²/g, el gas utilizado es el criptón). La técnica permite evaluar la porosidad total de la muestra y la distribución del tamaño de los poros mediante la utilización del nitrógeno como gas adsorbente, mientras que la determinación de la densidad real de la muestra requiere el uso de un picnómetro de helio. La determinación de estos datos son de gran interés en productos desarrollados por la industria farmacéutica, cerámicas, materiales catalizadores, refractarios, porosos o microporosos y pulverulentos (carbón activo). El concepto de la teoría está basado en la teoría de *Langmuir*:

La isoterma de adsorción BET se indica en la ecuación 3.14 (13).

$$\frac{P}{v[P_0 - P]} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \frac{P}{P_0} \quad [\text{ecuación 3.14}]$$

donde

n:	moles de gas adsorbido a la presión de trabajo P
P ₀ :	presión de saturación o presión de vapor del gas licuado a la temperatura de adsorción
n _m :	moles adsorbidos cuando una monocapa cubre toda la superficie.

- c: constante relacionada exponencialmente con la energía de adsorción de la capa adsorbida. $c = \text{Exp}\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$, donde E_1 es el calor de adsorción de la primera capa; E_2 , el calor de la segunda y sucesivas (que es igual al calor de licuefacción del gas).

La ecuación 3.14, se puede representar mediante una recta de $1 / v[(P_0 / P) - 1]$ frente P / P_0 . Normalmente, el rango en que se cumple la linealidad de esta ecuación, es $0.05 < P / P_0 < 0.35$. El valor de la pendiente y de la ordenada en el origen se emplean para calcular la monocapa adsorbida de gas n_m y la constante BET, c . Si se define N_m como el número de moléculas requeridas para cubrir una masa unitaria con una monocapa, N_A como el número de Avogadro, y si se conoce el área cubierta por una molécula de peso molecular, a , se puede calcular el área por unidad de masa de material.

$$\text{Area / unidad de masa} = N_m a \quad N_m = N_A \frac{n_m}{0.022414} \quad [\text{ecuación 3.15}]$$

NOTA: Se toma el valor 0.022414 dado que se encuentra en unidades de m^3/mol .

En el campo de la catálisis en sólidos, el área superficial es un factor importante en la actividad catalítica. Materiales porosos inorgánicos como la sílice mesoporosa tienen áreas de varios cientos de m^2/g , lo que posibilita su aplicación en procesos catalíticos eficientes. El área superficial de las nanopartículas está íntimamente relacionada con el tamaño de éstas. A mayor área superficial se obtiene un tamaño de partícula mucho menor y una menor absorción de longitud de onda a medida que el tamaño de la partícula decrece.

Clásicamente, las mediciones necesarias son llevadas a cabo utilizando una muestra evacuada encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido al cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia el número de moléculas. Un cálculo directo da luego el área superficial de la muestra. Un aspecto deseable de esta técnica es que solo incluye mediciones fundamentales de fuerza y longitud (volumen). No hace falta calibración con la ayuda de patrones de referencia.

Los estudios se realizaron con un analizador de superficie específica BET y porosidad *Gemini V* con desgasificador Flow Prep de la marca *Micromeritics* (similar al de la Figura 3.7), que dispone de 6 estaciones de trabajo independientes en las que se pueden analizar seis muestras simultáneamente.

Figura 3.7. Instrumento B.E.T de la empresa *Micromeritics*



3.2.4. Medida del brillo.

El brillo es la medida de la capacidad que posee una superficie para reflejar la luz en la dirección especular (ángulo de reflexión de la luz, igual que el de incidencia). La ley de *Esnel* y la ecuación de *Fresnel* permiten explicar este fenómeno, que viene definido por factores tales como el índice de refracción del material, las características topográficas de la muestra, así como el ángulo de incidencia de la luz. Los materiales con superficies suaves aparecen brillantes, mientras que las rugosas que reflejan luz no especular aparecen mates (16). La reflexión especular se mide con un brillómetro especular, en el que luz blanca no polarizada incidente se focaliza por lentes hacia la superficie, el rayo reflejado se recoge y se mide la intensidad a través de un fotodetector. Los ángulos de incidencia usuales para la medida del brillo son 20° (alto brillo), 60° (brillo medio), 85° (superficies mates), 45° (industrias cerámicas) y 75° (industrias del papel-especificación TAPPI)

Las muestras esmaltadas fueron caracterizadas mediante medida del brillo con un reflectómetro *Minolta Multi-Gloss 268*, que cumple la normativa DIN 67 530, ISO 2813, ASTM D523, BS 3900 (D5). Se ha utilizado la reflexión a 85° con el fin de normalizar las medidas ya que a ángulos más bajos no era posible medir todas las muestras.

3.2.5. Medida de la rugosidad superficial.

La rugosidad es una medida de la textura superficial, que como se ha comentado anteriormente está correlacionada con el brillo (16), dado que la reflectancia especular disminuye con el aumento de ésta. Se cuantifica por la detección de desviaciones verticales de una superficie real comparadas con la forma geométrica ideal que tendría, la cual sería totalmente plana. Si estas desviaciones son considerables, la superficie es

rugosa, pero si no son significativas, ésta es lisa. La rugosidad media R_a (valor de rugosidad usualmente aceptado y que es la media aritmética de los valores absolutos de desviación) se evaluó mediante el método convencional del palpador, con un medidor de rugosidad *SM-3* de *Kosaka Laboratory Ltd.*

Figura 3.8. (a) Medidor de brillo *Minolta Multi-Gloss 268*; (b) Medidor de rugosidad *SM-3* de *Kosaka Laboratory Ltd.*



3.2.6. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM)

Un microscopio es un sistema óptico que transforma un objeto en una imagen, pudiendo amplificar detalles característicos del mismo. Con el microscopio óptico se resuelven detalles del orden de la micra y emplea un haz de luz en el rango de longitudes de onda del visible. El microscopio electrónico alcanza resoluciones del orden de los angstrom, ya que un haz de electrones de muy corta longitud de onda interacciona con los átomos de la muestra.

El concepto de resolución está relacionado con la capacidad de distinguir detalles finos en una imagen. En otras palabras, es la distancia mínima r_1 a la cual podemos distinguir, claramente, dos puntos como entidades separadas.

La resolución teórica del microscopio electrónico es:

$$r_1 = \frac{0.61\lambda}{\alpha} \quad [\text{ecuación 3.16}]$$

Para valores de $\lambda = 0.037 \text{ \AA}$ y $\alpha = 0.1$ radianes, la resolución nominal es 0.2 \AA .

Dentro de la familia de microscopios electrónicos, se encuentran el microscopio electrónico de transmisión (TEM) y el microscopio electrónico de barrido (SEM). Cada uno de ellos, permite el estudio de diferentes características de una muestra. El SEM provee información sobre morfología y características de la superficie (17, 18), mientras que con el TEM se centra en la estructura interna y detalles ultra-estructurales (19).

Históricamente, la necesidad de encontrar una técnica que superara las limitaciones del microscopio óptico apareció a finales del siglo XIX. *Abbe* determinó que no era posible mejorar significativamente la resolución del mismo mediante la iluminación con ondas electromagnéticas. Por tanto, se planteó el reto de buscar soluciones para observar más allá de estos límites. En el siglo XX, el descubrimiento de los electrones por *J.J. Thomson* sumado a la teoría onda-corpúsculo de *Louis de Broglie*, sentaron las bases para que *Busch* presentara, en el año 1926, el diseño de una lente electromagnética, con la finalidad de enfocar un haz de electrones de la misma forma que en la óptica se enfoca la luz mediante lentes. Este aporte permitió a *E. Ruska*

y *M. Knoll* en 1933, la construcción de un prototipo de TEM. Dos años más tarde, *Knoll* propuso el SEM. De ambos, el TEM sufrió una evolución mucho más rápida ya que en 1939, *Siemens* produjo el primer equipo comercial. Para el SEM hubo que esperar hasta los años 60, ya que surgieron dificultades en la obtención de un sistema de barrido con el debido sincronismo, así como de un sistema de detección con suficiente rapidez de respuesta. Actualmente, ambos tipos de microscopios son una gran ayuda en el estudio y la optimización de materiales como por ejemplo los materiales vítreos y los cerámicos (20, 21, 22, 23, 24)

3.2.6.1. Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

El TEM se asemeja a un proyector de diapositivas. Un proyector genera un haz de luz que se ve modificado al atravesar una diapositiva, es decir, la imagen que aparece en ella se transmite al haz modificándolo a su salida, luego se proyecta sobre una pantalla, resultando una imagen aumentada. La diferencia con respecto al proyector estriba en que en esta técnica se emplea un haz de electrones que atraviesan la muestra y la imagen es el resultado de su digitalización. Así, este microscopio está constituido por una columna vertical, que se encuentra al vacío, y que está compuesta por las partes que aparecen en la Figura 3.9 y que funcionan de la siguiente manera:

1.) Del cañón de electrones se emite el haz de electrones monocromático. El cañón se encuentra ubicado en la parte superior de la columna y está constituido por un filamento (cátodo), así como un cilindro con una apertura central, llamado cilindro de *Wehnelt* que rodea al filamento y tiene un potencial ligeramente más negativo que éste. El ánodo se encuentra por debajo del cilindro de *Wehnelt*. Así, el filamento es calentado por el paso de corriente (alrededor de 2800 K). Los electrones emitidos termoiónicamente por el cátodo son acelerados hacia el ánodo, pasan por la apertura

3. Metodología, técnicas de caracterización y objetivos

circular central de éste y un haz de alta energía es emitido hacia la columna del microscopio.

2.) El haz se focaliza en un rayo pequeño fino y coherente en las lentes condensadoras 1 y 2. La primera, más grande, controlada desde el *spot size*, modifica el tamaño del haz para poder acceder a la muestra. La segunda, controlada por el brillo y la intensidad, cambia el rayo de un tamaño disperso a uno más estrecho.

3.) El haz sufre modificaciones al pasar por la apertura condensadora (selector), bloqueando los electrones que se encuentran a ángulos altos con respecto al eje del haz.

4.) El haz contacta con la muestra y partes de la misma son transmitidas. Esta fracción transmitida se focaliza en la lente objetivo dando una imagen. El haz puede sufrir nuevas restricciones mediante aperturas del objetivo adicionales y selectores de área. La apertura del objetivo potencia el contraste por el bloqueo de los electrones difractados a ángulos altos, el selector de área permite al usuario controlar la difracción de electrones. La imagen atraviesa la columna a través de las lentes intermedia y proyectora siendo aumentada a su paso.

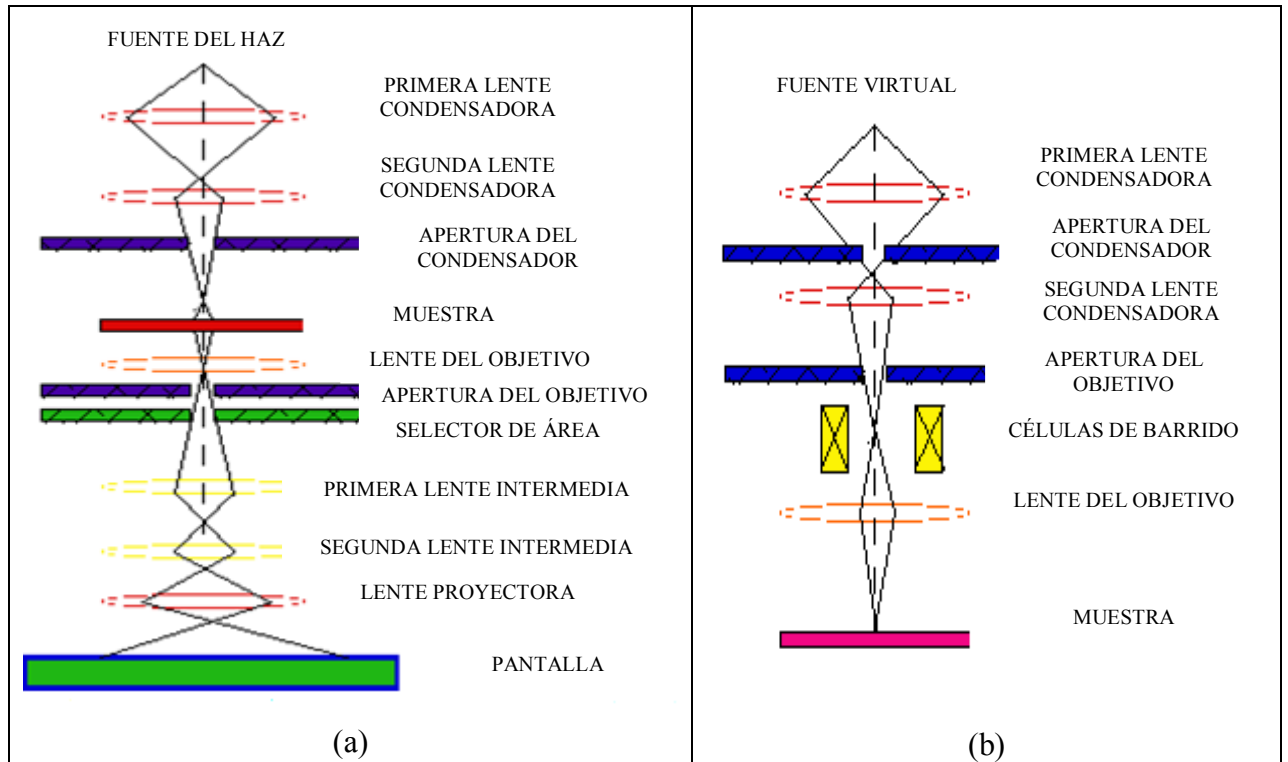
5.) La imagen es el resultado de la digitalización de la señal. Las zonas más oscuras de la imagen representan aquellas áreas de la muestra con menores transmisiones (espesas o densas). Las zonas más luminosas de la imagen representan las áreas de la muestra donde ha existido una mayor transmisión (más finas o menos densas). En las pantallas fluorescentes, éstas se encuentran recubiertas por una pintura de fluoruros de cinc y cadmio, que genera fluorescencia cuando son bombardeadas por electrones, generando una imagen en el rango de las longitudes de onda del visible.

Mediante el microscopio electrónico de transmisión se puede estudiar la ultra estructura de un material orgánico o inorgánico. Entre las aplicaciones del TEM para el estudio de materiales se pueden destacar: la determinación de la estructura cristalina en minerales, metales, etc., la identificación de planos cristalinos y tamaños de partícula, el estudio de catalizadores, la determinación de impurezas, precipitados, etc., la identificación de bordes de grano e interfaces en metales, el estudio de fases y zonas cristalinas en polímeros o cambios estructurales de materiales sometidos a diferentes tratamientos térmicos (25).

3.2.6.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es similar al microscopio electrónico de transmisión. Ambos tienen ciertas características comunes tales como un cañón de electrones donde se genera el haz de electrones, lentes condensadoras y objetivo, sistema de vacío. La diferencia principal entre ellos es la manera en que forman y magnifican la imagen. Esto hace que la información que se obtenga de cada uno sea distinta. Mientras el TEM permite el estudio de la ultraestructura de muestras delgadas, el SEM posibilita conocer la morfología superficial. En el microscopio electrónico de barrido, el haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos (CRT). El barrido del haz está sincronizado con el barrido del CRT y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en el CRT.

Figura 3.9. (a) Esquema de un microscopio electrónico de transmisión, TEM;
(b) Esquema de un microscopio electrónico de barrido, SEM



1. La fuente virtual que representa al cañón electrónico con un filamento genera el haz monocromático de electrones (fuente de iluminación). El haz pasa por la lente condensadora que forma el rayo, y lo limita en cuanto a la cantidad de corriente que lleva. Trabaja conjuntamente con la apertura del condensador para eliminar los electrones del haz con mayor ángulo. En la segunda lente condensadora, el rayo pasa a tener coherencia y delgadez. La apertura del objetivo elimina los electrones de mayor ángulo de este haz más dirigido.

2. Un conjunto de células barren ciertos puntos por un periodo de tiempo según la velocidad de barrido formando una rejilla. La lente objetivo focaliza el rayo en la zona de la muestra que queremos observar.

3. Cuando el rayo incide en la muestra, se producen interacciones que son detectadas con varios instrumentos y transformadas en señales eléctricas. Antes de pasar el haz a otro punto del barrido, se cuentan las interacciones que se producen en la superficie de la muestra (a mayor número de interacciones, se generan en la pantalla puntos más brillantes). Este proceso se repite hasta que se concluye el barrido.

Entre los detectores que transforman las interacciones que se producen en el interior de la muestra por el choque del haz de electrones con la muestra, podemos tener el detector de secundarios o el de retrodispersados, que son los electrones que son arrancados de la misma muestra por el haz incidente (con esta señal se obtiene una imagen de la muestra muy similar a la visión del ojo humano debido a la gran profundidad de foco de esta señal).

La señal de electrones secundarios, es la que se emplea normalmente para tener una imagen de la muestra. Es la señal que nos proporciona una imagen más real de la superficie que estamos estudiando, se considera que un electrón secundario es aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV y un electrón retrodispersado es el que lo hace con una energía mayor. La señal de éstos últimos, está compuesta por aquellos electrones que proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones. La intensidad de la señal de retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material, es decir, a mayor número atómico mayor intensidad. Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor

Z, se verán más oscuras que las zonas que tienen un mayor número atómico. Esta es la aplicación principal de la señal de retrodispersados.

La resolución espacial de los electrones secundarios es mucho mejor que la de los rayos x. Como resultado de esto, una característica de la muestra lo suficientemente grande para ser observada con la señal de secundarios puede no ser suficientemente grande como para contener todo el volumen de interacción del que emanan los rayos x. Con frecuencia, el haz de electrones al penetrar en la muestra causa la emisión de rayos x desde regiones de la superficie o de regiones cercanas, que tienen diferente composición que las del punto de incidencia del haz. La adquisición de un espectro de consiste en recoger durante un determinado tiempo, normalmente del orden de minutos, los fotones de rayos x que proceden de la muestra, clasificándolos según su energía. Un espectro de dispersión de energías se presenta usualmente como un histograma en donde el eje horizontal son unidades de energía, en *kiloelectronvoltios* (KeV), y el eje vertical son número de cuentas o intensidad. La altura total de la escala se va autoajustando a medida que crece el número de cuentas de la energía del pico más alto. Una vez adquirido el espectro con la ayuda de patrones o sin ellos y mediante el *software* adecuado se puede realizar de forma automática el análisis cualitativo, es decir, la identificación de picos y el análisis cuantitativo o cálculo de la concentración de los diferentes elementos.

La preparación de muestras es, en general, sencilla. El requisito indispensable que se debe cumplir es la ausencia de líquidos, es decir, la muestra tiene que estar seca y además debe ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales pero no así en otro tipo de materiales, por lo que para hacer a la muestra conductora se la recubre de una capa de algún material conductor tal como el carbón o el oro. Este recubrimiento, ha de ser suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra, y suficientemente delgado para que no

enmascare o tape las características superficiales de interés. Para ello, se emplean metalizadores que mediante *sputtering* depositan la capa de carbono u oro. Cuando el propósito del análisis de una muestra no incluye la obtención de un espectro de rayos x, se emplea el oro, pero si se necesita el análisis elemental de una muestra no conductora el recubrimiento necesario ha de ser de carbono.

3.2.7. Seguimiento de la cinética de fotodegradación

Para realizar el seguimiento de la cinética de fotodegradación de los sustratos se realizó el montaje que aparece en la Figura 3.10.a. Los elementos que formaron el dispositivo fueron los siguientes:

1. Lámpara de mercurio de media presión de 125 W de potencia, con espectro de emisión que presenta tres líneas características a 254, 313 y 365 nm, que se empleó como fuente de radiación UV y cuya intensidad se encuentra dentro de los valores de umbral mínimo y saturación. Agitador de la disolución con el objetivo de facilitar el contacto entre el sustrato y los fotocatalizadores.

2. Reactor de vidrio de cuarzo (que minimiza el filtrado de la radiación UV de la fuente) con tubo refrigerante para evitar la rotura de la lámpara y que durante el transcurso de la reacción de fotodegradación, se produjesen variaciones en la temperatura de la disolución por efecto del calentamiento de la misma. A pesar de que la velocidad, como se ha comentado anteriormente, no modifica apreciablemente la velocidad de las reacciones fotocatalizadas, si que se evitaron de esta manera otros efectos secundarios que se hubieran podido producir por efecto del aumento de temperatura de la disolución.

3. Metodología, técnicas de caracterización y objetivos

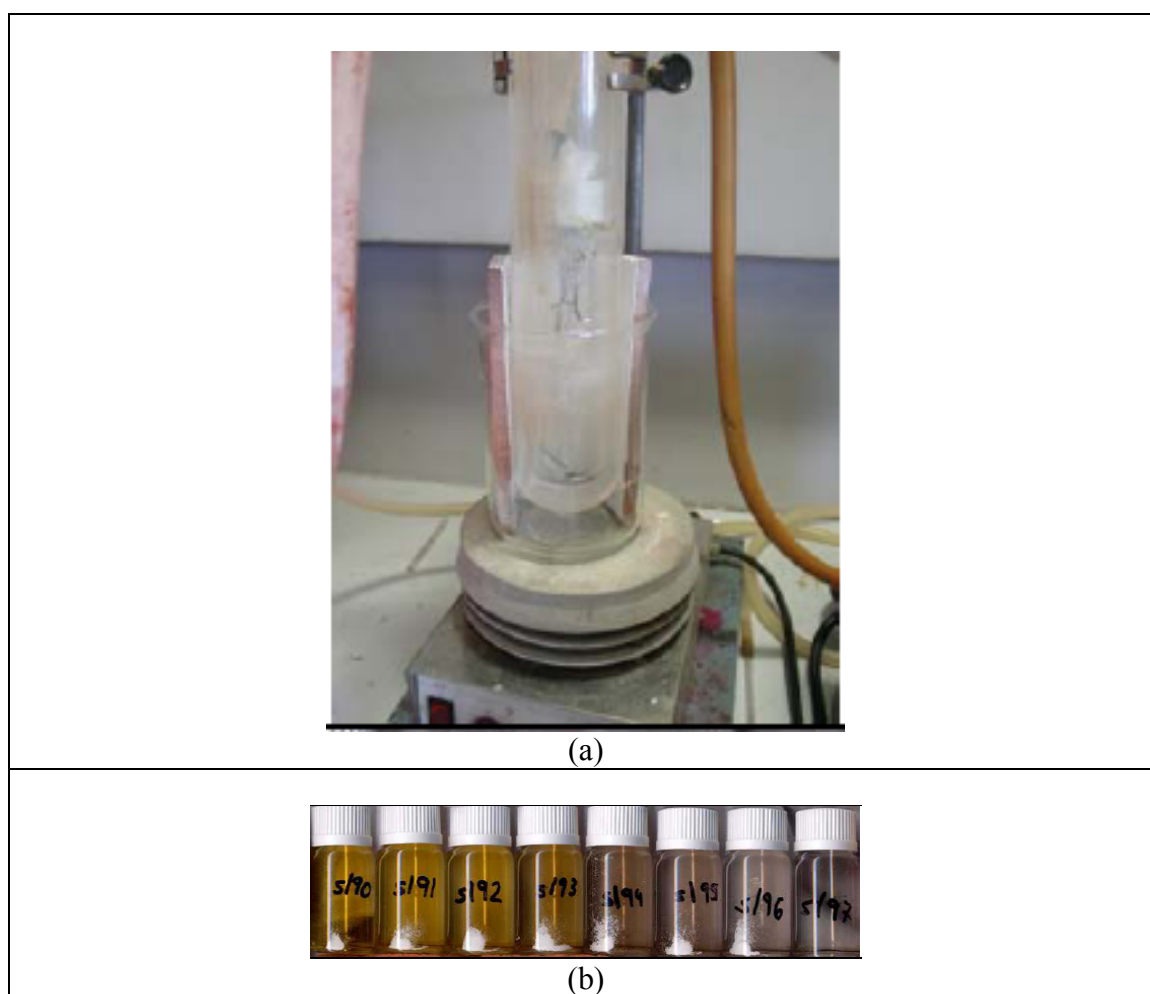
En los sustratos fotodegradados se prepararon disoluciones del colorante monoazo naranja II de concentración $0.6 \cdot 10^{-4}$ M tamponadas a pH 7,4 con una mezcla de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (de la marca *Panreac*, S.A). Para el colorante azul de metileno (de la marca *Panreac*, S.A al 82%), se eligió la misma concentración y el mismo pH pero se cambió el tampón por una disolución de Na_3PO_4 ajustada a pH 7,4 con HNO_3 . El pH elegido permitió obtener una velocidad adecuada para realizar el seguimiento de la reacción de fotodegradación y poder obtener resultados reproducibles. A cada disolución preparada de sustrato, se le añadió polvo, de cada uno de los vidriados preparados por metodología sol-gel, para preparar suspensiones agitadas de 500 mg/l. También se hizo lo mismo para el caso de los polvos de anatasa que se emplearon como referencia. Para el caso de las baldosas, se recubrieron las paredes del recipiente de la disolución de los sustratos con 6 baldosas esmaltadas cuyo tamaño fue de 4x15 cm (véase Figura 3.10).

Para observar la evolución del proceso de fotodegradación de los sustratos se tomaron alicuotas de las disoluciones preparadas a diferentes tiempos. Para cada una de estas alicuotas se midió la absorbancia en un espectrofotómetro de UV-Vis-NIR preparado para la medida de líquidos. Los tiempos para los cuales se midió la fotodegradación del naranja II fueron de 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 y 360 minutos. Para la disolución de azul de metileno, se recogieron alicuotas para los tiempos de 7, 15, 22, 30, 37, 45, 60 y 90 minutos.

Una vez obtenidas las absorbancias para cada uno de los tiempos, se trazaron curvas de absorbancia frente a tiempo. Relacionando los resultados obtenidos de absorbancia con la concentración de las muestras, se obtuvieron curvas cinéticas de pseudo-primer orden siguiendo el modelo de *Langmuir-Hinshelwood*, y a partir de éstas

se calcularon los correspondientes tiempos de vida media, que permitieron realizar comparaciones entre los diferentes vidriados en polvo y esmaltados de una forma rápida y cómoda.

Figura 3.10. Montaje preparado para determinar cinéticas por fotodegradación y evolución de la intensidad del color de una disolución de naranja II en función del tiempo a su paso por el montaje



Tanto baldosas como polvos, los cuales fueron sintetizados dos veces, se ensayaron por duplicado a fin de asegurar resultados de fotoactividad reproducibles. Las disoluciones de colorante finales obtenidas tras el periodo de exposición de la misma a la presencia del fotocatalizador y a la radiación UV, fueron caracterizadas en su mayoría por medida de DQO y COT con el objetivo de asegurar la degradación efectiva del sustrato.

3.2.8. Carbono orgánico total (COT) y demanda química de oxígeno (DQO).

Con el fin de asegurar la efectiva degradación de la materia orgánica sobre las disoluciones finales obtenidas en los ensayos de fotocatálisis, se realizaron en los casos más destacados medidas de:

- a) DQO (Demanda Química de Oxígeno). Resultado determinado mediante el método del dicromato de potasio (DIN 38409-441.1).
- b) COT (Carbono Orgánico Total). Resultado obtenido mediante el test rápido fotocolorimétrico de *Nanocolor* (Test 0-94 12.07) con rango para concentraciones entre 2 y 70 mg/l de carbono disuelto y medida en longitud de onda a 585 nm.

3.2.8.1. Carbono orgánico total (COT)

El análisis del carbono orgánico total (COT, en inglés *TOC*) se encuentra reconocido como uno de los índices más adecuados para el control de las aguas de uso civil e industrial (26, 27). El carbono orgánico total es el resultado de una medida indirecta de la presencia de moléculas orgánicas sin tener en cuenta la naturaleza y

estructura de las mismas. En aguas no contaminadas, este índice es debido a la presencia de sustancias húmicas y a la descomposición de materia animal y/o vegetal resistente a la degradación microbiana. En aguas contaminadas, el valor del TOC crece y viene condicionado por la contribución de tratamientos ineficaces en plantas de tratamiento o directamente por el aporte de sustancias tales como fertilizantes, pesticidas, surfactantes, colorantes, disolventes, etc... Un gran número de métodos son aceptados para la medida de este índice, aunque todos se encuentran basados en la oxidación cuantitativa de la materia orgánica contenida en la solución a estudiar y en la posterior medida del CO_2 producido. Dado que las aguas matrices suelen contener carbono debido a fuentes inorgánicas (CO_2 disuelto, carbonatos y bicarbonatos), todos los métodos permiten discriminar entre el CO_2 producido por estas fuentes y el debido a la oxidación de las moléculas orgánicas presentes en la muestra acuosa. Así, el COT es el resultado de la diferencia entre el valor del carbono total (CT), o suma de carbono orgánico más el inorgánico presente, y el del valor para el carbono inorgánico total (CIT).

3.2.8.2. Demanda química de oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO o en inglés *COD*), expresado como mg/l de oxígeno usado, es un método empleado en el análisis de agua en el que un oxidante enérgico, como el dicromato potásico en medio ácido sulfúrico con Ag^+ como catalizador, reacciona con los compuestos oxidables presentes en la muestra (como los orgánicos) (28). Así el Cr (VI) se reduce a Cr (III) y la cantidad de dicromato consumido [obtenido por ejemplo por métodos espectroscópicos (29)] proporciona una medida de la concentración de los contaminantes del agua. Dado que se induce el acoplamiento en medio ácido de dos semirreacciones, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ y $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, se produce la equivalencia de que el consumo de 1 mol de dicromato corresponde a 1.5 moles de O_2 .

3.3. OBJETIVOS

Teniendo en cuenta tanto el estado del arte relacionado con la innovación cerámica (desarrollado en el capítulo 1) como la metodología presentada anteriormente, el presente trabajo se orientó hacia el análisis de la capacidad fotocatalítica de vidriados cerámicos a partir de tres líneas generales:

- I.) Estudio de la capacidad fotoactiva de precursores cerámicos como el silicato de circonio (de amplia utilización como agente opacificante y blanqueante de vidriados cerámicos), así como de tres fritas de uso común en la producción industrial: (i) una frita apta para ciclos de monococción porosa que madura a 1000°C; (ii) una frita para ciclos de monococción porosa que madura a 1080°C, y (iii) una frita utilizada para ciclos de gres porcelánico que madura a 1200°C.

- II.) Conocida la capacidad fotodegradativa obtenida en el apartado anterior, se pretende preparar vidriados cerámicos mediante metodología sol-gel, analizando diferentes posibilidades tales como: (i) rutas monofásicas o polifásicas, (ii) efecto del dopado con metales colorantes, (iii) efecto de la introducción de nuevos componentes a una base silícea introducida como TEOS, con el objetivo de obtener un vidriado sol-gel viable con capacidad fotocatalítica óptima.

- III.) Obtenido el vidriado multicomponente de base silícea óptimo para la fotoactividad se estudiará su modificación mediante: (i) adición

de agentes modificadores del *band-gap* ya estudiados en la literatura tales como vanadio, niobio, estaño o antimonio, (ii) adición de agentes inductores de la desvitrificación tales como ZrO_2 , MoO_3 , ZnO , TiO_2 , Al_2O_3 , (iii) análisis comparado de la fotoactividad de vidriados convencionales que desvitrifican fases cristalina en su cocción sobre sustratos tales ZrO_2 , ZrSiO_4 , CaTiSiO_5 frente a los vidriados sol-gel y los propios precursores analizados en los estudios realizados con anterioridad.

Referencias

1. Iler, R.K., “*The Chemistry of Silica*”, Wiley, New York, año 1979 (LIBRO)
2. Jones, R.W., “*Fundamental Principles of Sol-Gel Technology*”, Institute of Metals, London, año 1989 (LIBRO)
3. Monrós, G., Carda, J., Tena, M.A., Escribano, P., Alarcón, J., “*Unconventional methods of obtaining Ceramic Pigments from Gels*”, Tile and Brick International, vol. 6, pág. 39-40, año 1990 (ARTÍCULO)
4. Brinker, C.J., Scherer, G.W., “*The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*”, Academic Press, Inc., año 1990 (LIBRO)
5. Nogami, M. in L.C. Klein (Ed.), “*Sol-Gel Optics, Processing and Applications*”, Kluwer Academic, Hingham, MA, año 1994 (LIBRO)
6. Monrós, G., “*Soluciones Sólidas V-ZrSiO₄, tesis doctoral*”, Universidad de Valencia, año 1991 (LIBRO)
7. Martin, D., “*Spectrophotometrie de réflexion difusse. Les problèmes de chimie minérale*”. Rev. De Chim. Miner. vol. 4, pág. 517-555, año 1967 (ARTÍCULO)
8. Förster, H. “*UV/VIS Spectroscopy*”, Mol. Sieves, vol. 4, pág. 337-426, año 2004 (ARTÍCULO)
9. Bish, D.L., Post, J.E., “*Modern Powder Diffraction*”, Reviews in Mineralogy. Mineralogical Society of America, vol. 20, año 1989 (RESÚMEN)
10. Rodríguez Gallego, M., “*La difracción de los rayos X*”, ed. Alhambra, año 1982 (LIBRO).
11. V. Esteve, editor, “*El método Rietveld*”. Publicacions de la Universitat Jaume I, año 2006 (LIBRO)
12. Amigó, J.M., “*Caracterització textural i cristal·loquímica de materials d'interés tecnològic mitjançant la difracció de raigs X*”, ed. Alfons el Magnànim, año 1996 (LIBRO)
13. Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., “*Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*”, J. Am. Chem. Soc. vol. 60, sup. 2, pág. 309 – 319, año 1938 (ARTÍCULO)
14. Serwicka, E.M. (PL-1), “*Surface area and porosity, X-ray diffraction and chemical analyses*”, Catalysis Today, vol. 56, pág. 335-346, año 2000 (ARTÍCULO)
15. Aranovich, G., Donohue, M., “*Analysis of Adsorption Isotherms: Lattice Theory Predictions, Classification of Isotherms for Gas-Solid Equilibria, and Similarities in Gas and Liquid Adsorption Behavior*”, Journal of Colloid and Interface Science vol. 200, sup. 2, pág. 273-290, año 1998 (ARTÍCULO)
16. Alexander-Katz, R., Barrera, R.G., “*Surface correlation effects on gloss*”, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, vol. 36, sup. 8, pág. 1321-1334, año 1998 (ARTÍCULO)
17. Aballe, M., López Ruiz, J., Badía, J.M., Adeva, P., “*Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X*”, ed. Rueda, año 1996 (LIBRO)
18. Goldstein, J.I., et al., “*Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*”, Plenum Press, año 1992 (LIBRO)

19. Muller D. A., Mills M. J., “*Electron microscopy: probing the atomic structure and chemistry of grain boundaries, interfaces and defects*”, Mater. Sci. Eng. vol. 260, pág. 12, año 1999 (ARTÍCULO)
20. Rincón, J.M^a., Romero, M., “*Microstructural Characterization by Electron Microscopy of Ceramic and Glasses*”, Microscopy and Analysis, pág. 23-25, año 1996 (RESUMEN)
21. Miranzo, P., Pena, P., De Aza, S., Moya, J.S., Rincón, J.M^a., Thomas, G., “*TEM study of reaction-sintered zirconia-mullite composites with CaO and MgO additions*”, J. Mat. Sci., vol. 22, pág. 2987-2992, año 1987 (ARTÍCULO)
22. Rincón, J.M^a., Fernández, P., Llopis, J., “*Characterization of zirconia/mullite ceramics by cathodoluminescence technique*”, Appl. Phys. A, vol. 44, pág. 299-303, año 1987 (ARTÍCULO)
23. Rincón, J.M^a., Romero, M., “*Characterization techniques of glasses and ceramics*”, SPRINGER-VERLAG, Berlin, Heidelberg, New York, ISBN: 3-540-63657-9, Alemania, año 1999 (LIBRO)
24. Rincón, J.M^a., Romero, M. (ed. M. Aballe, J. López Ruiz, J.M. Badía y P. Adeva), “*Aplicaciones del MEB y de la MSE a la caracterización de vidrios y materiales cerámicos tradicionales y avanzados*”, Microscopia Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X, CSIC y Edit. Rueda, Madrid, pág. 373-394, año 1996 (LIBRO)
25. Rincón, J.M^a., Dinger, T.R., Thomas, G., Moya, J.S., Osendi, M^a.I., “*Microstructure of mullite/ZrO₂ and mullite Al₂O₃/ZrO₂ tough ceramic composites*”, Acta Metall. Mater., vol. 35, pág. 1175-1179, año 1987 (ARTÍCULO)
26. Visco, G., Campanella, L., Nobili, V., “*Organic carbonos and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements*”, Microchemical Journal, vol 79, pág. 185-191, año 2005 (ARTÍCULO)
27. Motter, K., Jones, C., “*Standard operating procedure for the analysis of dissolved and total organic carbon*”, Cooperative Chemical Analytical Laboratory - Forestry Sciences Laboratory, Oregon, año 2006 (LIBRO)
28. APHA, “*Standard methos for the examination of water and wastewater*”, 19th Ed. APHA-AWWA-WEF, Washington DC, año 1995. (LIBRO)
29. Fogelman, S., Zhao, H., Blumenstein, M., “*A rapid analytical method for predicting the oxigen demand of wastewater*”, Analytical and Bioanalytical Chemistry, vol. 386, pág. 1773-1779, año 2006 (ARTÍCULO)

CAPÍTULO 4

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS: ANATASA, SILICATO DE CIRCONIO Y FRITAS CONVENCIONALES.

En este apartado, el estudio se centra en los polvos de anatasa y de silicato de circonio utilizados como referencia, así como de varias fritas convencionales de amplia utilización. Los polvos de anatasa se obtuvieron a partir de un reactivo comercial de *Panreac, S.A.* (del 99,9% de riqueza y calidad para análisis) y los silicatos de circonio fueron suministrados por la empresa *Torrecid, S.A.*

Para realizar el estudio fotocatalítico de los polvos precursores, se irradió con luz ultravioleta, y agitación suave, una disolución acuosa preparada con el sustrato naranja II de concentración $0,6 \cdot 10^{-4}$ M y tamponada con una mezcla de NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4 a pH 7.4, a las que se les añadió el 5% en peso del polvo a estudio (también se ensayó con azul de metileno en similares características). A diferentes tiempos, se tomaron alícuotas de la disolución irradiada que después fueron analizadas por colorimetría (capítulo 3) a fin de obtener la evolución en la decoloración de las mismas a medida que avanzaba el tiempo.

Los precursores fueron caracterizados por difracción de rayos x con el fin de conocer y corroborar las fases cristalinas, y mediante espectroscopia UV-VIS-NIR del polvo sólido con el fin de medir el *band-gap* del material semiconductor.

4.1.1. Anatasa

El dióxido de titanio se presenta en tres formas cristalinas como se indica en la Figura 4.1, rutilo (tetragonal, brookita (ortogonal) y anatasa (tetragonal). Así, la primera es la única estable a temperatura ambiente y las otras dos son formar metaestables (1).

4. Discusión y resultados

Entre las metaestables, es posible encontrar anatasa en la naturaleza, ya que la transición a rutilo es cinéticamente desfavorable. La anatasa es uno de los mayores productos de síntesis inorgánica y el principal constituyente de los materiales nanocristalinos desarrollados para soportes catalíticos y membranas de separación para gases (2).

En los últimos años, se ha prestado especial atención a las reacciones que tienen lugar sobre la superficie iluminada de óxidos metálicos semiconductores, como es el TiO_2 . El dióxido de titanio tiene una moderada banda de energía prohibida (*band-gap*) entre la banda de conducción y la de valencia. Bajo la iluminación con fotones de mayor energía que la banda de energía prohibida, los electrones de la banda de valencia pueden ser excitados a la banda de conducción creando pares electrón-hueco altamente reactivos. La fotoactivación se lleva a cabo con fotones del ultravioleta (UV) cercano (300-370 nm). De esta forma el compuesto semiconductor es capaz de promover reacciones catalíticamente fotoasistidas. De todas, la anatasa posee un área y densidad superficial que provocan que sea un buen semiconductor para usos fotocatalíticos, ya que aumenta la cantidad de sitios activos para la adsorción. Paralelamente, a pesar de poseer una estructura similar a la del rutilo (2), posee un *band-gap* de 3,2 por los 3.0 eV del rutilo.

Figura 4.1. Formas cristalina del dióxido de titanio (3)

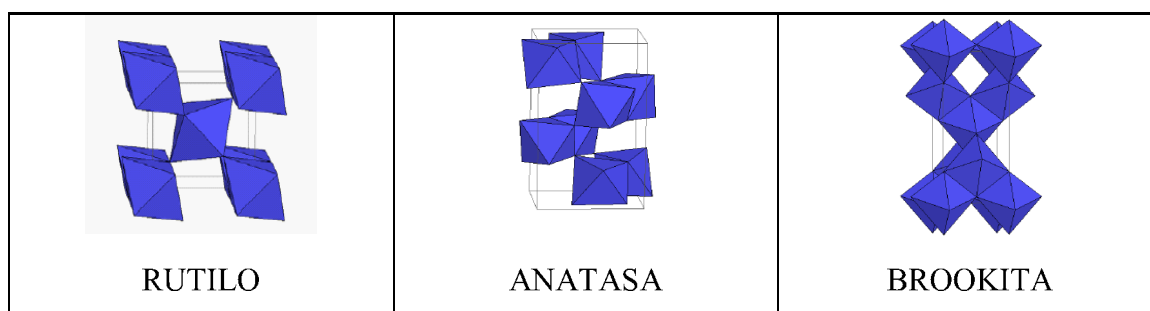


Tabla 4.I. Características de las formas cristalinas del dióxido de titanio, TiO₂. (3)

		RUTILO	ANATASA	BROOKITA
	Peso molecular	79.890	79.890	79.890
	Z	2	4	8
	Estructura cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortogonal
CELDA UNIDAD	a	4.5845	3.7842	9.184
	b	4.5845	3.7842	5.447
	c	2.9533	9.5146	5.145
	Volumen	62.07	136.25	257.38
	Volumen molar	18.693	20.156	19.377
	Densidad	4.2743	3.895	4.123

Entre los precursores dióxido de titanio de *Degussa*, llamado *P-25*, es el que más comúnmente se emplea como material de referencia en aplicaciones fotocatalíticas, lo que hace que sea uno de los productos más usados en aplicaciones fotocatalíticas ambientales y como base de referencia para estudios de mejora de prestaciones en este campo (4). El producto es resultado de la mezcla de las fases cristalinas anatasa y rutilo en proporción 3:1 favorece la obtención de un área superficial de 49 m²/g y un tamaño de partícula promedio de 21 nm. En disolución se encuentra formando agregados primarios de 0.1 µm de diámetro, lo que en muchos casos puede conllevar problemas no deseados de aglomeramiento. Las posiciones de las bandas de valencia y de conducción han sido calculadas en + 2.9 y -0.3 eV, respectivamente, a pH = 0.

Otro inconveniente a la hora de trabajar en polvo y en disolución con este fotocatalizador, reside en la dificultad que se presenta en los procesos de separación sólido-líquido una vez finalizado su empleo y en los procesos de agregación a elevadas concentraciones (5). Un 90% de las veces, el uso fotocatalítico de este tipo de materiales sigue esta pauta, es decir se requiere que el tamaño de partícula sea muy pequeño para que aumente el área superficial útil a fin de obtener rendimientos

4. Discusión y resultados

interesantes, esto conlleva complicaciones desde el punto de vista económico en los procesos de filtración y recuperación del catalizador, llegando incluso a ser inviables para la industria debido a ese sobre coste en la mayoría de casos.

Por este motivo, se está trabajando en depósitos de catalizadores sobre soportes, para lo que se tienen que tener en cuenta los siguientes condicionantes (6):

- El área superficial expuesta a la solución es mucho menor que en el caso de polvos.
- El soporte ha de ser inerte al medio de reacción.
- Se tiene que conseguir una buena adherencia soporte-catalizador.
- El soporte juega un papel muy importante en el crecimiento cristalino de la muestra. La estabilidad de la microestructura vendrá definida por el propio soporte.
- El sustrato donde se deposite el catalizador no puede influir negativamente en la velocidad de fotodegradación o esta influencia debe ser lo más pequeña posible. Eso es importante para el caso del vidrio, que puede producir difusión de metales alcalinos y alcalinotérreos que pueden reducir la velocidad.
- La película debe ser estable. No puede presentar síntomas de envenenamiento o envejecimiento prematuros.

Debido a estas características y a que el sistema se encuentra bien documentado en la bibliografía, el estudio inicial partió de polvos de dióxido de titanio. A fin de evitar posibles aglomeraciones de las partículas del fotocatalizador que interfirieran en la reproducibilidad (muy posible al usar el *P-25* de *Degussa* en estas condiciones de trabajo), se empleó un precursor suministrado por la marca *Panreac, S.A.* del 98% de

pureza, cuya fase mayoritaria es anatasa y de mayor tamaño de partícula, que aunque tiene menores prestaciones fotocatalíticas, permitió establecer una referencia válida, y altamente reproducible, a partir de la cual poder comparar y validar los resultados obtenidos para otros sistemas estudiados.

Para caracterizar los polvos de este precursor se realizó en primer lugar una difracción de rayos x con el objetivo de corroborar la fase mayoritaria presente en los polvos. Tras comparar la ficha *JCPS 2-21-1272*, de la anatasa con los resultados obtenidos, se pudo apreciar como los datos del patrón se ajustaban correctamente a las intensidades de los picos de mayor intensidad del difractograma (véase Figura 4.3b). También, se empleó la ficha *JCPS 2-21-1278* correspondiente a la fase rutilo para confirmar que ésta no se encontraba presente. Una vez caracterizados los polvos por difracción, se procedió a la realización de un espectro de UV-Vis-NIR para sólidos mediante la técnica de la reflectancia difusa, cuya finalidad fue la de determinar la posición del *band-gap*. En la Figura 4.3.a se puede observar como el espectro se realizó en la región espectral del ultravioleta y el visible, entre los valores comprendidos entre 200 y 800 nm. Se puede apreciar la aparición de una banda ancha, correspondiente a una transferencia de carga, formada por el solapamiento de dos más pequeñas centrada en torno a 300 nm y que apenas penetra en la zona del visible. Tras realizar los cálculos apropiados se obtuvo un valor de E_g de 3.0 eV (ver tabla 4.II). Los datos bibliográficos consultados diferencian entre valores directos (resultados aproximados a 3.2 eV) y valores indirectos a la hora de calcular el *band-gap* (en torno a 3.0 eV), lo que indicaría que el valor obtenido es aceptable incluyéndose como un valor obtenido indirectamente.

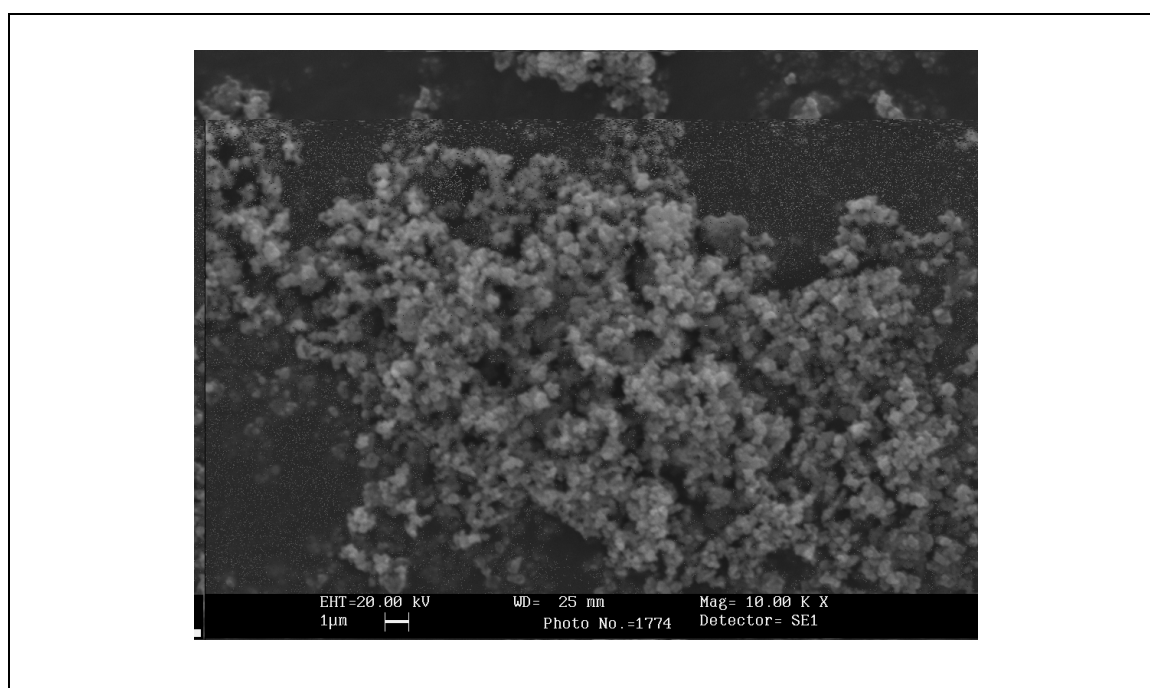
Dado que el carácter semiconductor no es el único factor que interviene en la fotocatalisis, otras características apropiadas que deben presentar los materiales fotocatalizadores son: la presencia de una elevada superficie específica, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica en las partículas y ausencia de

porosidad interna. El resultado de isoterma B.E.T para este precursor fue de $9,17 \pm 0,03 \text{ m}^2/\text{g}$, esto cumple con los requisitos anteriormente mencionados, es decir baja porosidad interna y una superficie específica correcta. Asimismo, como se puede ver en la Figura 4.2, el polvo presenta una distribución uniforme del tamaño de agregado, en torno a $0,5 \text{ }\mu\text{m}$, así como una forma esférica, pudiéndose afirmar que también se cumplen aceptablemente estas condiciones.

Una vez caracterizados los polvos se obtuvieron los correspondientes datos cinéticos. Para ello, se realizaron las curvas de absorbancia frente a tiempo en minutos siguiendo el ensayo fotoquímico descrito en el capítulo 3. Como se puede observar en las Figuras 4.3c y 4.3d, este precursor posee una importante acción fotocatalítica. Para resaltar este hecho se adjunta la gráfica realizada para una muestra blanco, resultado de someter una disolución de naranja II o de azul de metileno, de igual concentración, a las mismas condiciones de irradiación sin presencia de catalizador. En estas figuras se pueden observar diferencias significativas. Para el caso del blanco, representado por la curva superior, el trazo se ajusta a una línea recta, es decir, la degradación del sustrato es constante durante el tiempo que duró el estudio. La pendiente de esta curva no es excesivamente elevada ni para el caso del naranja II, ni para el del azul de metileno, por lo que se observa que ambos sustratos son muy resistentes a la fotodegradación en ausencia de catalizador. En presencia de anatasa, que aparece en la parte inferior de la Figura 4.3.c, se observan dos zonas claramente diferenciadas. Una primera zona donde la curva sufre un fuerte descenso inicial (pendiente muy elevada) debido a que la acción fotocatalítica del precursor es mayor cuanto mayor es la concentración de sustrato en la disolución debido al motivo de que más moléculas entran en contacto con los sitios activos. Y una segunda zona donde se encuentra un tramo con una suave pendiente, casi constante, debido a motivos estadísticos, ya que el número de moléculas de sustrato presentes son muy escasas, dando lugar a un número reducido de contactos entre sitios activos y sustrato (ver modelo de *Langmuir-Hinshelwood* en apartado 2.2.1).

Los resultados de tiempos de vida media obtenidos según el modelo cinético empleado, junto con los coeficientes de correlación obtenidos en los diferentes ajustes, se reflejan en la Tabla 4.II. Se observa que el tiempo de vida media para la fotodegradación del naranja II en el caso del blanco fue de 151 minutos, mientras que en presencia de anatasa fue de 42 minutos. El tiempo obtenido en ausencia de fotocatalizador para la disolución de azul de metileno fue de 25 minutos, y de 10 minutos en presencia del TiO_2 . Los resultados de fotodegradación obtenidos, se toman como referencia en todo el trabajo, ya que se encuentran en consonancia con los descritos en la literatura y dan muestra de las buenas prestaciones fotocatalíticas que presentan los polvos de anatasa añadidos a disoluciones contaminadas por sustratos orgánicos, cuando actúan como catalizadores en presencia de radiación ultravioleta.

Figura 4.2. Micrografía por S.E.M realizada a 10000 aumentos y con detector de secundarios del precursor de anatasa suministrado por Panreac, S.A.



4. Discusión y resultados

Tabla 4.II. Características de la fotodegradación en presencia de anatasa y de la prueba en blanco para las disoluciones de naranja II y azul de metileno $0.6 \cdot 10^{-4}$ M y pH = 7.4

Fotocatalizadores	Eg (eV)	<i>Cinética de Langmuir-Hinshelwood</i>	
		R ²	t _{1/2} (min.)
Anatasa	3.0	0.991 0.994*	42 10*
Blanco	-----	0.993 0.991*	151 25*

Nota: Los valores con asterisco corresponden a los del azul de metileno

Figura 4.3. (a) Espectro UV-Vis-NIR para la anatasa por reflectancia difusa; (b) difracción de rayos x; (c) ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas; (d) ensayo de fotodegradación de azul de metileno en las condiciones de trabajo consideradas (ver página siguiente).

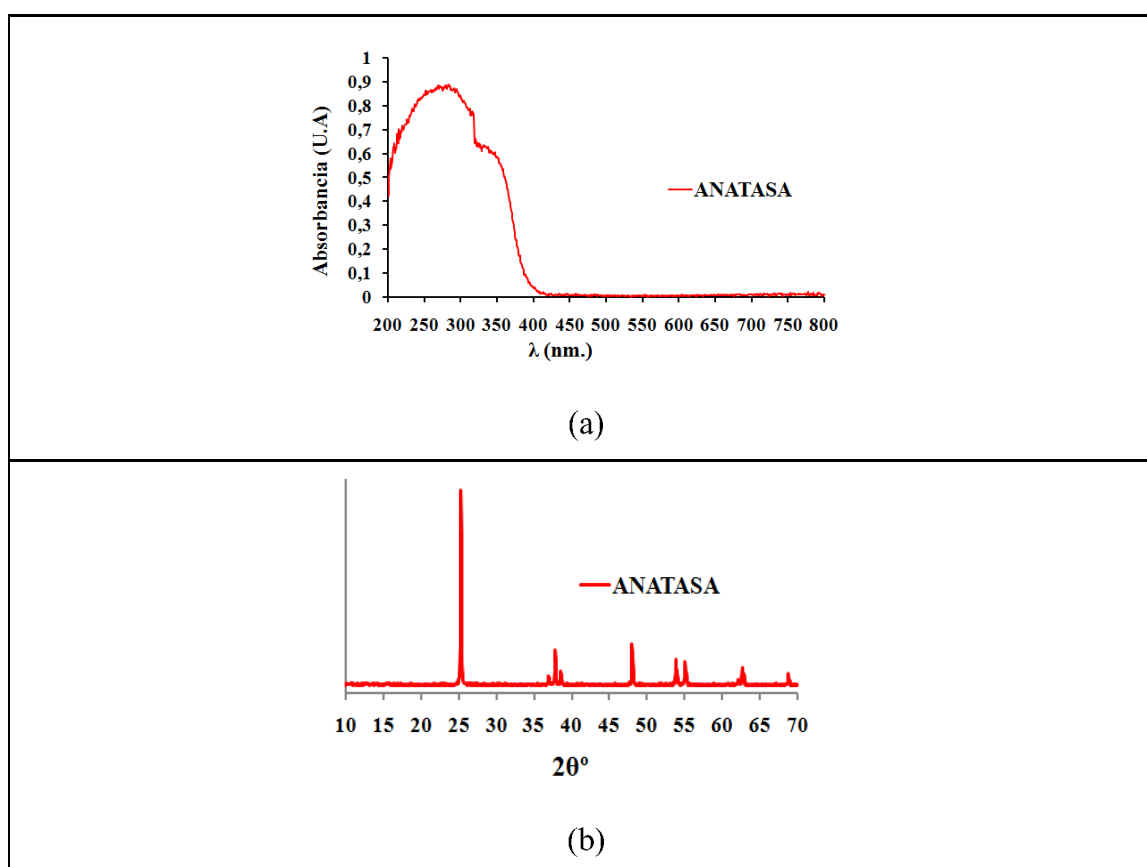
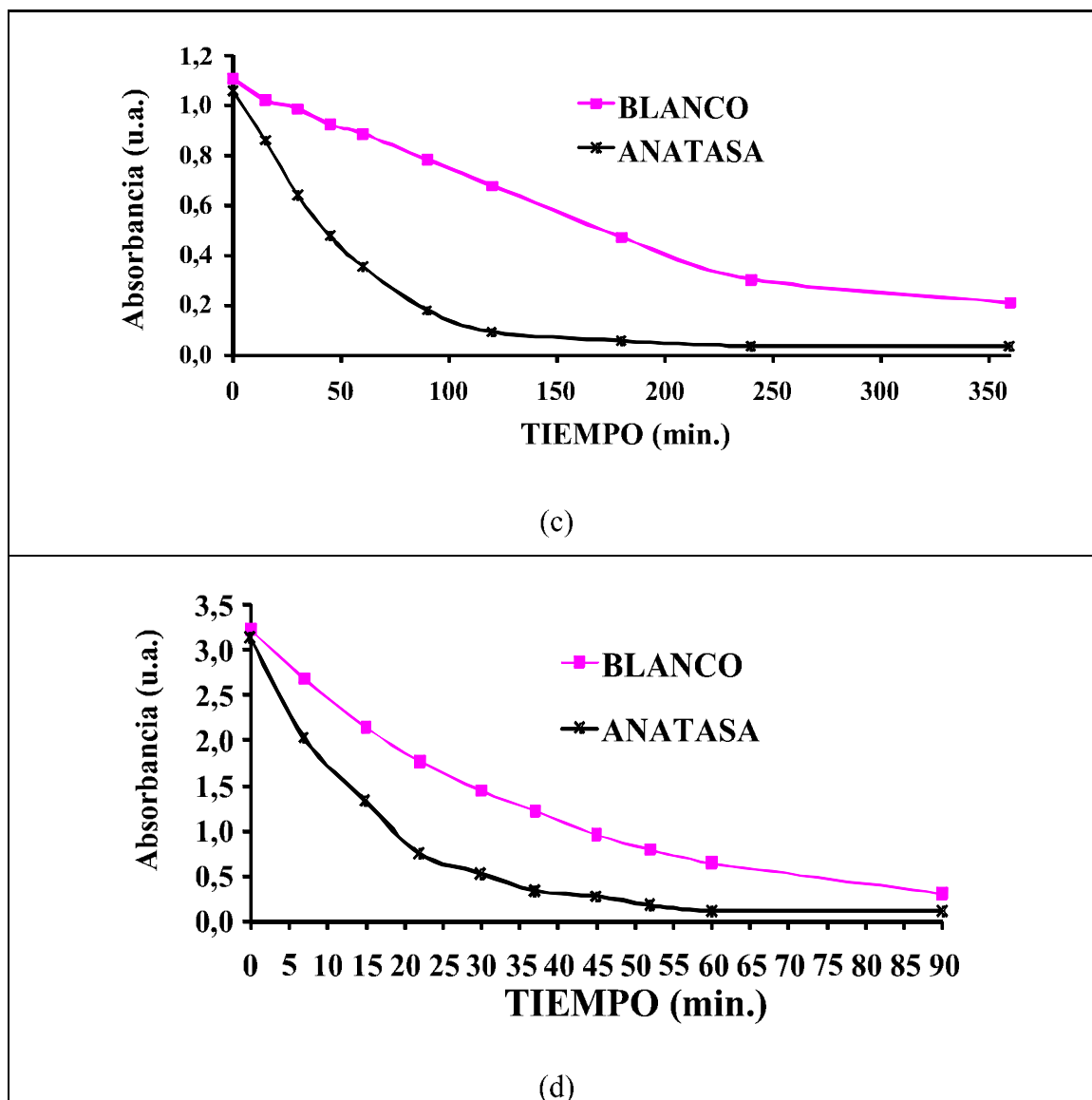


Figura 4.3 (continuación). (c) ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas; (d) ensayo de fotodegradación de azul de metileno en las condiciones de trabajo consideradas



4.1.2. Silicato de circonio.

Como se ha visto anteriormente, el TiO_2 posee una potente acción fotocatalítica. Sin embargo, la anatasa no es una fase cristalina habitual en vidriados cerámicos donde se oxida a titanatos o aparece en el mejor de los casos como fase rutilo estable. Tampoco lo es el ZrO_2 , el cual se emplea con asiduidad, dadas sus propiedades mecánicas y catalíticas. La variedad tetragonal, es la que presenta mayor actividad fotocatalítica, aunque ésta es menor si se compara con la anatasa en función de la unidad de superficie (7). La fase semiconductor desvitrificada habitualmente en los vidriados opacos blancos es el silicato de circonio, precursores industriales del ZrO_2 y con coste inferior. Es por ello, por lo que en este apartado se estudian las características fotodegradativas de los silicatos de circonio. El estudio se realizó a partir de tres silicatos de polvo de diferente granulometría. Estos datos, así como los resultados de isoterma BET para cada uno de ellos, se pueden consultar en la Tabla 4.III.

Las muestras tratadas se referenciaron como las muestras *24-FQ-A*, *24-FQ-B* y *24-FQ-C*, las B y C se obtuvieron por molturación reiterada de la muestra A. Como se puede ver en la Tabla 4.III, la isoterma BET dio un valor bajo para la muestra madre A y fue mucho mayor para las muestras B y C, siendo la última ligeramente superior a la segunda. En base a estos resultados, se puede decir que la muestra A presenta superficie específica más favorable para la acción fotocatalítica. En cuanto, al tamaño de partícula se observan valores muy elevados en la muestra madre A y cifras muy inferiores en las muestras molturadas, lo que esta de acuerdo con los resultados de BET.

En la Figura 4.4b, los difractogramas de rayos x muestran como única fase detectable en las condiciones de difracción, al silicato de circonio para los tres polvos.

Las curvas de UV-Vis-NIR entre 200 y 800 nm que se presentan en la misma figura (véase Figura 4.4a) indican que para las muestras *24-FQ-B* y *24-FQ-C* los datos se superponen, mientras que para la muestra *24-FQ-A* existe una pequeña variación. La superposición de bandas en B y C estaría muy relacionada con el dato de isoterma BET y de diámetro de partícula, ya que como se puede observar en la Tabla 4.III, estos silicatos de circonio son muy similares. Por otro lado, el *band-gap* para los silicatos de circonio no es excesivamente favorable para una potente acción fotocatalítica, ya que el valor de E_g varía entre los 3.8 eV para el caso de la muestra A, a los 4.28 eV para el resto de polvos estudiados. Estos datos, como se puede observar en la correspondiente tabla difieren significativamente de los 3.0 eV que se obtuvieron para la anatasa de referencia.

Tabla 4.III. Datos de granulometría e isoterma BET para las muestras *24-FQ-A*, *24-FQ-B*, *24-FQ-C* (silicatos de circonio suministrados por *Torrecid, S.A.*).

PARÁMETROS	<i>24-FQ-A</i>	<i>24-FQ-B</i>	<i>24-FQ-C</i>
D ₅₀ (μm)	12.12	1.16	1.02
D ₉₀ (μm)	30.61	3.09	2.36
BET (m ² /g)	0.63	4.52	5.34

Los curvas fotocatalíticas para los silicatos de circonio presentadas en las Figura 4.4 c y d., referidas al blanco y a la anatasa, indican una cierta capacidad catalítica para la muestra A, similitud con respecto a la muestra del blanco para la muestra B y una ligera inhibición de la actividad fotocatalítica en C. La capacidad sobre azul de metileno es mayor que sobre el naranja II aunque la gradación es similar. Al molturar el material se pierde capacidad fotocatalítica a pesar de que los datos BET y granulométricos indican una mayor superficie de interacción fotocatalítica en las muestras B y C.

4. Discusión y resultados

En la Tabla 4.IV, vienen reflejados los correspondientes tiempos de vida media que se obtuvieron para los polvos de silicato de circonio en la disolución de naranja II y azul de metileno. Estos datos indican que la muestra 24-FQ-A presentó una suave actividad fotocatalítica, ya que los tiempos obtenidos son de 117 minutos para el caso del naranja II y de 18 minutos para el azul de metileno. La muestra B, dio resultados de 145 minutos en naranja II y 20 en azul de metileno, y finalmente, la C 184 minutos para el primer sustrato y 22 para el segundo. Estos datos son sensiblemente inferiores a la que presenta la anatasa, como cabría esperar a partir del *band-gap*. Los umbrales de absorción en los espectros UV-Vis-NIR de la Figura 4.4.a indican que las bandas para estas tres muestras se encuentran a valores más altos de longitud de onda, con valores de band-gap relativamente altos, en torno a 4,28 eV y explicaría la menor actividad fotocatalítica frente a la anatasa. Los materiales molturados presentan una superficie específica mayor, sin embargo, se observa una disminución de la capacidad fotocatalítica, esto se puede explicar por procesos de floculación del fotocatalizador, ya que a menor tamaño de partícula son más probables los fenómenos de agregación entre las partículas que se encuentran en dispersión.

Tabla 4.IV. Características de la fotodegradación de los silicatos de circonio, anatasa y blanco para las disoluciones de naranja II y azul de metileno* $0.6 \cdot 10^{-4}$ M y pH = 7.4

Fotocatalizadores	Eg (eV)	<i>Cinética de Langmuir-Hinshelwood</i>	
		R ²	t _{1/2} (min.)
24-FQ-A	3.80	0.990 0.995*	117 18*
24-FQ-B	4.28	0.999 0.993*	145 20*
24-FQ-C	4.28	0.999 0.993*	184 22*
Anatasa	3.00	0.991 0.994*	42 10*
Blanco	-----	0.993 0.991*	151 25*

Nota: Los valores con asterisco corresponden a los del azul de metileno

Figura 4.4. (a) Espectro de UV-Vis-NIR para los silicatos de circonio; (b) difracción de rayos x (detectada fase única, correspondiente a silicato de circonio); (c) ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas; (d) ensayo de fotodegradación de azul de metileno en las condiciones de trabajo consideradas

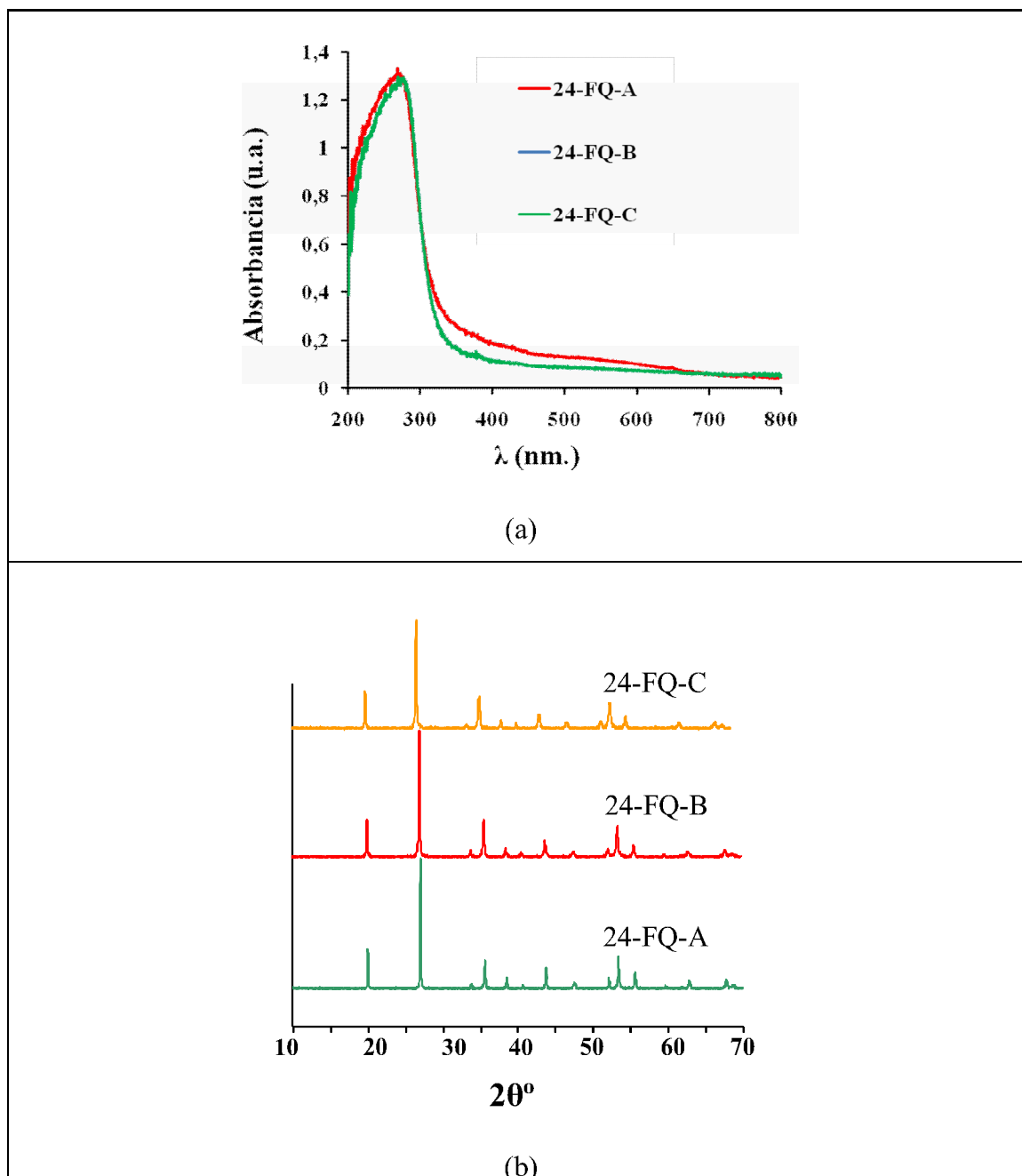
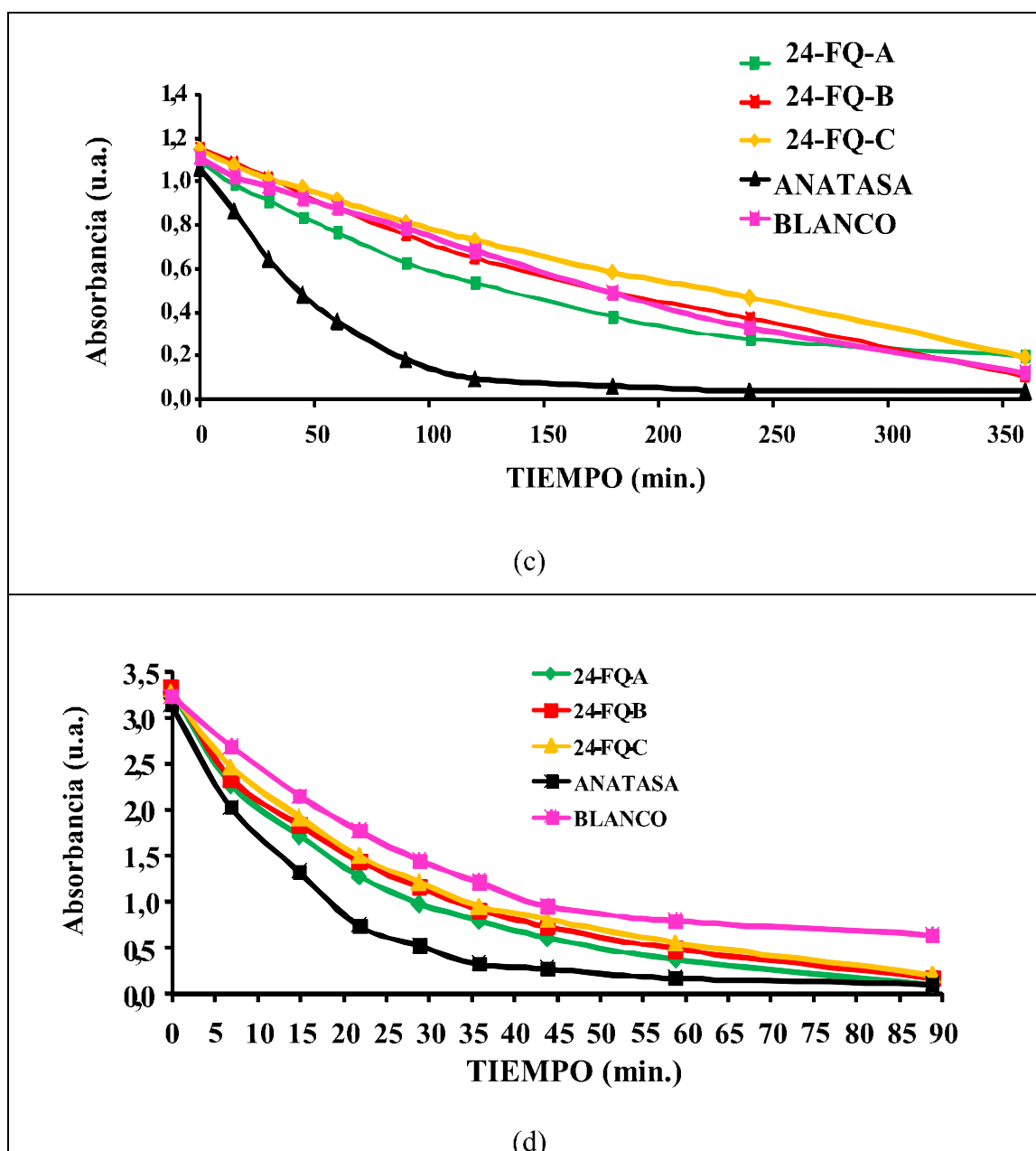


Figura 4.4 (continuación). (c) ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas; (d) ensayo de fotodegradación de azul de metileno en las condiciones de trabajo consideradas



4.1.3. Polvos de fritas convencionales.

Las fritas se definen como compuestos vítreos, insolubles en agua, que se obtienen por fusión y posterior enfriamiento rápido de mezclas controladas de materias primas. El proceso de fritado implica la insolubilidad de los componentes solubles en agua tras un tratamiento térmico, generalmente a elevadas temperaturas (entre los 1300°C y 1500°C) y con el que se consigue el fundido de las materias primas y la obtención de un vidrio. Los polvos de frita empleados para el estudio de la fotodegradación se prepararon siempre de la misma manera. Las fritas obtenidas en forma de escamas tras el proceso de fritado, se molturaron en molino de bolas durante 20 minutos y a 200 rpm, realizando cargas de 40 g de agua por cada 60 g de frita. La dispersión obtenida se pasó por tamiz de 125 μm y el polvo que no traspasó la malla se secó bajo lámpara de infrarrojos.

El estudio de las fritas convencionales se ha basado en los datos cinéticos correspondientes a los polvos de una frita de *bicocción*, una de *monococción* (transparente de monoporosa y de revestimiento) y otra de *gres porcelánico*. La diferencia entre ellas reside en que su composición está definida según la temperatura a la cual tienen que ser cocidas. Las fritas de *bicocción* necesitan una temperatura menor, ya que se emplean para esmaltar soportes cerámicos ya cocidos. Las de *monococción* se utilizan para esmaltar soportes porosos crudos, y su temperatura de trabajo es superior a las de *bicocción*, ya que cuando se cuece la pieza también se debe cocer el soporte. Las de *gres porcelánico* se esmaltan también, sobre soporte crudo y son de temperatura superior a las anteriores, ya que la porosidad que se pretende alcanzar en los soportes cocidos tiene que ser prácticamente nula (inferior al 0,5%). En la tabla 4.V, aparecen reflejadas las composiciones de los tres tipos de fritas convencionales a las cuales se les ha medido su actividad fotocatalítica en naranja II. Se puede apreciar la presencia en su

4. Discusión y resultados

composición de óxidos como el de cinc o el de circonio, los cuales han sido estudiados en usos fotodegradativos.

Tabla 4.V. Composiciones aproximadas (% en peso) de las fritas convencionales.

COMPONENTES DE LAS FRITAS	BICOCCIÓN	MONOPOROSA	GRES PORCELÁNICO
MgO	1	1	----
Al ₂ O ₃	20	7	9
SiO ₂	50	49	75
K ₂ O	3	4	3
Na ₂ O	2	0,5	4
CaO	7	18	3
ZnO	---	10	6
BaO	3	----	----
ZrO ₂	----	4.5	----
B ₂ O ₃	7	6	----
PbO	6	----	----

En la Figura 4.5.a se encuentra el espectro de UV-Vis-NIR entre 200 y 800 nm para los diferentes tipos de fritas evaluados. Se observa la presencia en todos los casos de anchas bandas situadas en el ultravioleta, que corresponden a transferencias de carga, y cuyo centro se localiza aproximadamente a 250 nm, para el caso de la de *monococción*, y a 280 nm, para el resto. Las energías de banda prohibida calculadas a partir de estas gráficas se indican en la Tabla 4.VI. Se hace patente diferencias significativas para esta magnitud al comparar el valor obtenido en el caso de la anatasa

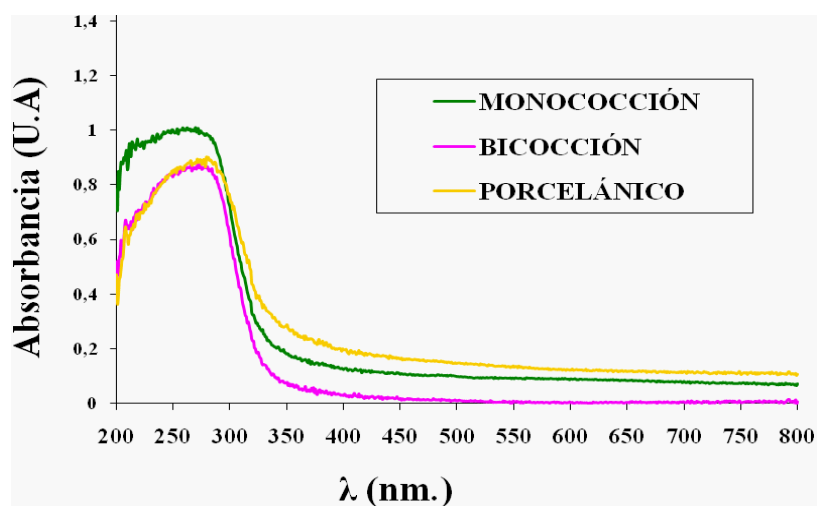
(3.0 eV) con respecto a estos polvos cerámicos, ya que en los tres casos los valores son considerablemente superiores (3.8 eV).

En la figura 4.5.b, se presentan las curvas de fotodegradación obtenidas con los polvos de las fritas convencionales. Se observa como las curvas presentan similitudes a la obtenida para la disolución del blanco, es decir, las pendientes para todas ellas son muy suaves y constantes, de trazo muy diferente a la que posee la anatasa cuya pendiente es muy acentuada en los primeros minutos de degradación de la disolución de naranja II, fruto de la aceleración en la velocidad de degradación del sustrato. Por otro lado, es fácil notar como la frita de *monococción* da resultados inferiores al blanco, se puede decir que está inhibiendo el proceso. Los valores de tiempo de vida media se presentan en la Tabla 4.VI, estos valores resumen perfectamente lo indicado anteriormente, ya que se obtuvieron 161 minutos para la frita de *porcelánico*, 176 para la de *bicocción* y 239 para la *monoporosa*. Teniendo en cuenta que el tiempo de vida media para la disolución sin fotocatalizador es de 151 minutos, se puede concluir que estos tres tipos de frita estudiados provocan inhibición en el proceso de fotodegradación de naranja II, especialmente la frita de *monoporosa*.

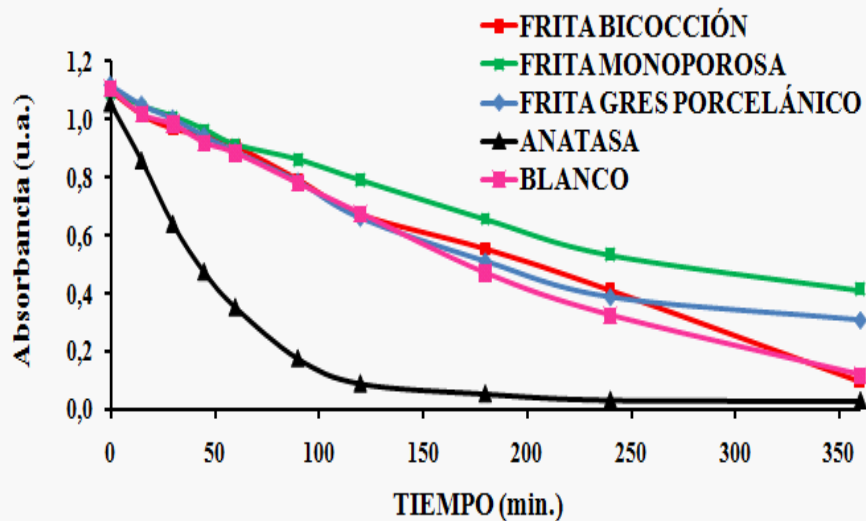
Tabla 4.VI. Características de la fotodegradación de los polvos de fritas convencionales, anatasa y blanco para las disoluciones de naranja II $0.6 \cdot 10^{-4}$ M y pH = 7.4

Fotocatalizadores	Eg (eV)	<i>Cinética de Langmuir-Hinshelwood</i>	
		R ²	t _{1/2} (min.)
<i>Frita Bicocción</i>	3.83	0.992	176
<i>Frita Monoporosa</i>	3.94	0.996	239
<i>Frita Porcelánico</i>	3.88	0.996	161
Anatasa	3.00	0.991	42
Blanco	-----	0.993	151

Figura 4.5. (a) Espectro de U.V-Vis-NIR para las fritas de *bicocción*, *monoporosa* y *porcelánico*; (b) ensayo de fotodegradación en disolución de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas



(a)



(b)

Dado que la frita de *porcelánico* es la que produce los mejores resultados, se ha realizado el estudio de adición de ZrO_2 *monoclínica* o *baddeleyita* en la fusión de la frita en concentraciones crecientes, de acuerdo con la nomenclatura de la Tabla 4.VII. Los polvos de frita obtenidos se han caracterizado de la misma manera que los de las fritas convencionales.

Tabla 4.VII. Nomenclatura de las muestras de la frita de porcelánico con adición creciente de ZrO_2 .

NOMENCLATURA DEL POLVO	F	E	D	C	B	A
% ZrO_2 añadido a la frita de <i>gres porcelánico</i>	2.5	4.5	6.5	8.5	10.5	12.5

El espectro de UV-Vis-NIR por reflectancia difusa de los polvos realizado entre 200 y 800 nm se presenta en la Figura 4.6.a. Esta técnica señala una superposición de bandas para todas las muestras, las cuales se encuentran centradas en torno a 280 nm y cuyos valores de absorción umbral indican un E_g de 3.90 eV, como se muestra en la Tabla 4.VIII. La adición de circonia produce un ligero aumento del *band-gap*, que de acuerdo con los datos anteriores predice una disminución de la capacidad fotocatalítica del vidriado, si se compara con los 3.0 eV, que se han obtenido para los polvos de anatasa. En efecto, este hecho se corrobora observando las curvas cinéticas adjuntas de la Figura 4.6.b. Se puede apreciar como los trazos seguidos por todas las muestras se asemejan al patrón obtenido para el blanco. Es decir, curvas fotolíticas de pendiente suave y constante, situación que se acentúa para en el caso de las muestras F, E y D. A partir de adiciones del 8,5%, la capacidad fotodegradativa se reduce drásticamente y es notablemente inferior a la obtenida por la disolución sin fotocatalizador, manteniéndose este decrecimiento de forma progresiva al aumentar la adición de circonia. En la tabla 4.VIII, se señalan los valores de tiempo de vida media calculados mediante el modelo cinético empleado. Teniendo en cuenta que para el blanco, el tiempo que se obtuvo fue de 151 minutos, sólo las fritas del 2.5, 4.5, 6.5%, en peso de óxido de circonio, se

4. Discusión y resultados

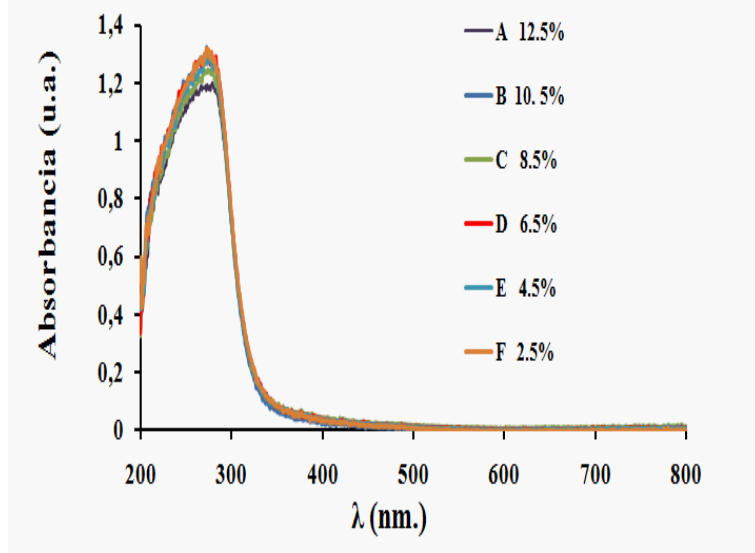
mantienen levemente por debajo de este umbral, para el resto de los casos, los valores son superiores. Por otro lado, para valores superiores al 8.5% la inhibición de la capacidad fotolítica es significativa. En definitiva, la incorporación al vidriado de óxido de circonio ejerce una acción inhibidora sobre la capacidad fotodegradativa del vidriado.

En definitiva, a partir de los datos discutidos anteriormente, se evidencia que el valor de *band-gap* en torno a 3,8 eV es el umbral por encima del cual ya no se observa capacidad fotoquímica significativa en los materiales analizados.

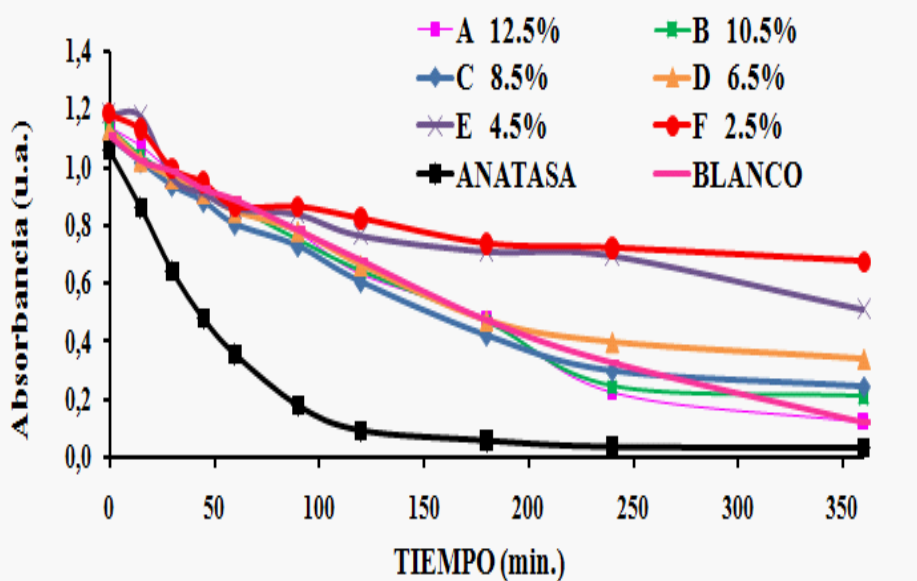
Tabla 4.VIII. Características de los polvos de fritas industriales con adición creciente de óxido de circonio en naranja II $0.6 \cdot 10^{-4}$ M y pH = 7.4

Fotocatalizadores		Eg (eV)	<i>Cinética de Langmuir-Hinshelwood</i>	
			R ²	t _{1/2} (min.)
FRITA de gres porcelánico con adición creciente de ZrO ₂ (% EN PESO)	12.5	3.90	0.990	138
	10.5	3.90	0.996	138
	8.5	3.90	0.995	132
	6.5	3.90	0.992	155
	4.5	3.90	0.991	244
	2.5	3.90	0.990	240
Anatasa		3.00	0.991	42
Blanco		-----	0.993	151

Figura 4.6. (a) Espectro de U.V-Vis-NIR para las fritas con adición creciente de ZrO_2 ; (b) ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas



(a)



(b)

4.2. VIDRIADOS SOL-GEL.

Como se indicó en el capítulo anterior, los vidriados cerámicos industriales de base silícea utilizados en la producción de baldosas cerámicas, se obtienen de forma convencional por la fusión de las materias primas a elevada temperatura (en torno a 1500°C) y su posterior enfriamiento rápido por vertido sobre agua o por corriente de aire. La metodología sol-gel, permite obtener materiales similares a baja temperatura en forma de polvos amorfos. Por tanto, trabajando mediante esta vía, la obtención de los diferentes vidriados se simplifica en gran medida, evitándose inconvenientes del proceso de fritado como son la utilización de hornos acrisolados a elevadas temperaturas o la posibilidad de fluctuaciones de composición.

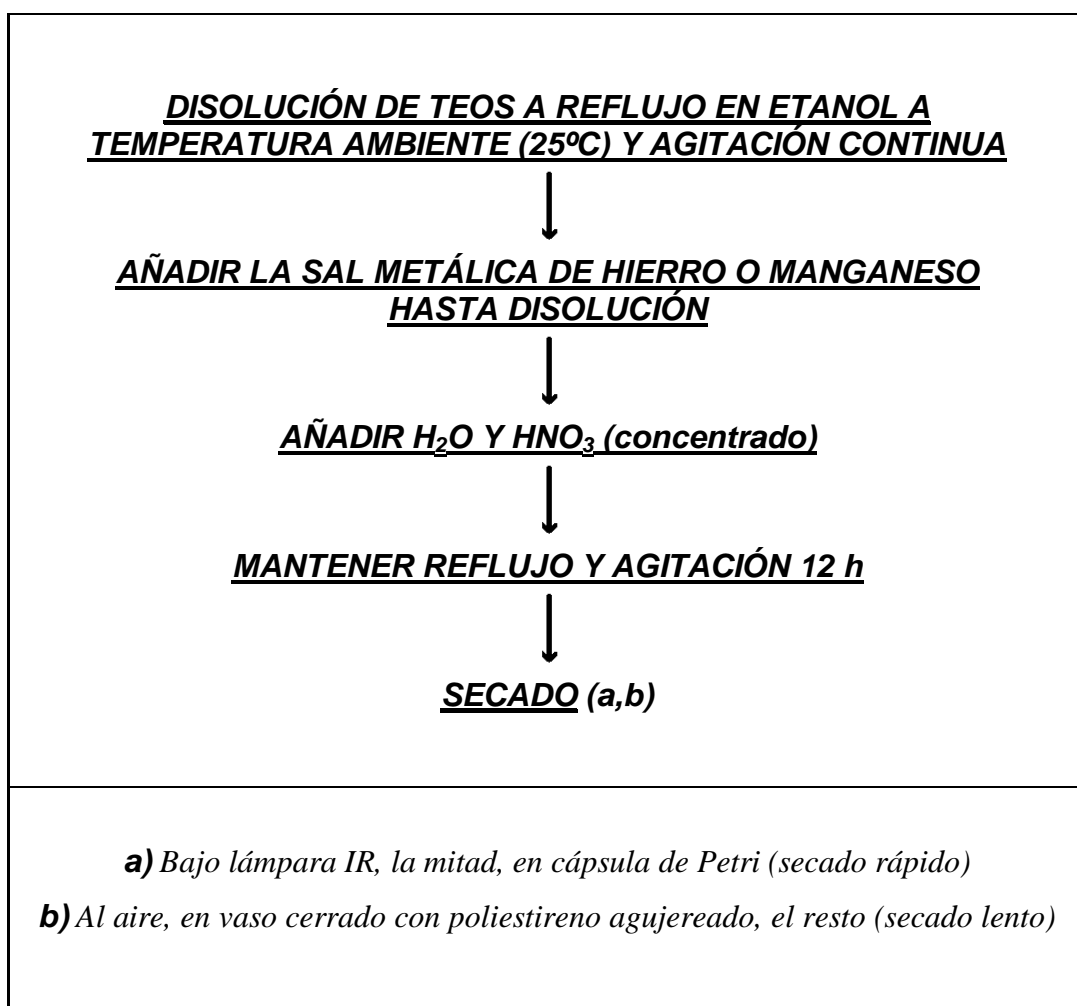
Con el objeto de evaluar la capacidad fotodegradativa de vidriados sol-gel de base silícea se ha desarrollado un estudio cimentado en la producción de este tipo de materiales cuya base ha sido alterada independientemente por sendos cationes de transición (hierro y manganeso) y haciendo uso para ello del alcóxido de silicio denominado tetraetilortosilicato, TEOS. Este compuesto hidroliza lentamente en medio acuoso, de manera que si previamente, se encuentran presentes cationes disueltos en el medio de reacción, éstos pueden incorporarse de forma ideal al esqueleto polimérico del alcóxido. Posteriormente se ha estudiado la formulación de vidriados multicomponente asimilables a los vidriados convencionales obtenidos por vía sol-gel.

4.2.1. Vidriados monofásicos binarios de sílice dopada con metales de transición.

Se prepararon 2 gramos de composición molar: Si: 0,1Mⁿ⁺: H₂O: 10EtOH: 0,05H⁺ de vidriados monofásicos de sílice dopada con hierro o manganeso siguiendo el procesado indicado en la Figura 4.7. Los precursores utilizados fueron TEOS (tetraetilortosilicato), acetato de hierro (II) y nitrato de manganeso (II), así como etanol

absoluto, y ácido nítrico concentrado como fuente de protones, todos de calidad para análisis suministrados por *Aldrich*.

Figura 4.7. Procesado de los vidriados de sílice dopada con hierro o manganeso.

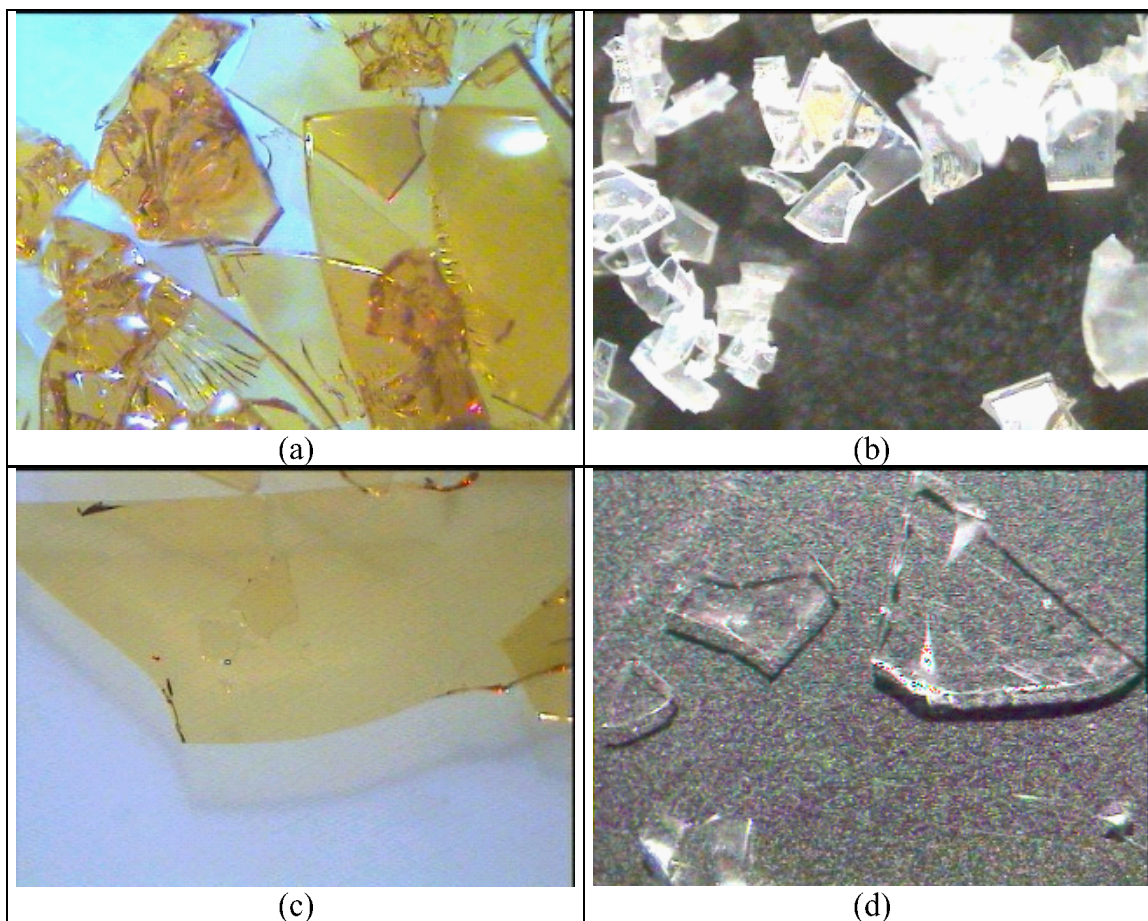


El material precipitado tiene color beige, produciendo en el secado un polvo poco uniforme en el caso del acetato de hierro, por el contrario, el nitrato de manganeso proporciona un gel homogéneo que produce un sólido no monolítico en el secado. El

4. Discusión y resultados

visionado a 50 aumentos en lupa binocular (véase Figura 4.8) indica un carácter homogéneo en ambos materiales con aspecto vítreo monolítico, tanto en el secado rápido bajo lámpara IR, como en el secado lento en la cápsula sellada con poliestireno (la cual secó al cabo de dos semanas). Los materiales se molturaron manualmente antes de ser caracterizados.

Figura 4.8. Visionado a 50 aumentos en lupa binocular de los materiales secos sin molturar: (a) Si-Fe secado rápido; (b) Si-Mn secado lento; (c) Si-Fe secado lento; (d) Si-Mn secado lento.



Nota: Las fotografías de las muestras de manganeso se realizaron sobre fondo oscuro al ser incoloras y transparentes.

Los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos x, espectroscopia UV-Vis-NIR, análisis térmico diferencial y termogravimétrico, ATD-TG (con velocidad de calentamiento de 10°C/min), medida de la superficie específica por el método BET y el estudio de degradación fotocatalítica frente a naranja II, según la metodología descrita en el capítulo 3, y cuyos resultados se presentan en la Tabla 4.IX y la Figura 4.9.

En la Figura 4.9.a se observa como los materiales son amorfos a la difracción de rayos x, presentando en todos los casos el halo amorfo de sílice a $25^{\circ}2\theta$ típico de los vidrios de sílice. Los datos de ATD-TG de la Figura 4.9.c indican una banda endotérmica centrada a 80°C de pérdida de humedad del material, una banda múltiple exotérmica entre 120 y 320°C que se asociaría a la combustión de los grupos etilo integrado en el retículo del gel, las bandas a más baja temperatura, 120°C en el caso del manganeso y a 220°C en el caso del hierro, posiblemente asociadas a grupos OEt terminales y la de 320°C a los grupos siloxano puente Si-OEt-Si, por último, en torno a 950°C aparece una banda exotérmica muy débil en los secados rápido y más intensa en el secado lento que se puede asociar a la eliminación de grupos silanol puente Si-OH-Si más abundantes en las estructuras ramificadas del gel obtenido por secado lento que permite grados de polimerización más elevados (8).

Tabla 4.IX. Resultados obtenidos en las muestras.

Fotocatalizadores	E_g (eV)	Cinética <i>Langmuir-Hinshelwood</i>		BET (m ² /g)
		$t_{1/2}$ (min)	R^2	
Si-Fe rápido	2,1	54	0,997	3,91 (3)
Si-Fe lento	2,0	76	0,984	0,75 (3)
Si-Mn rápido	3,6	42	0,991	7,90 (2)
Si-Mn lento	3,8	33	0,994	3,82 (3)
Anatasa	3.0	42	0,991	9,17 (3)
Blanco	-----	151	0,993	-----

Figura 4.9. (a) difractogramas de rayos x de las muestras indicadas, (b) espectros UV-Vis-NIR.

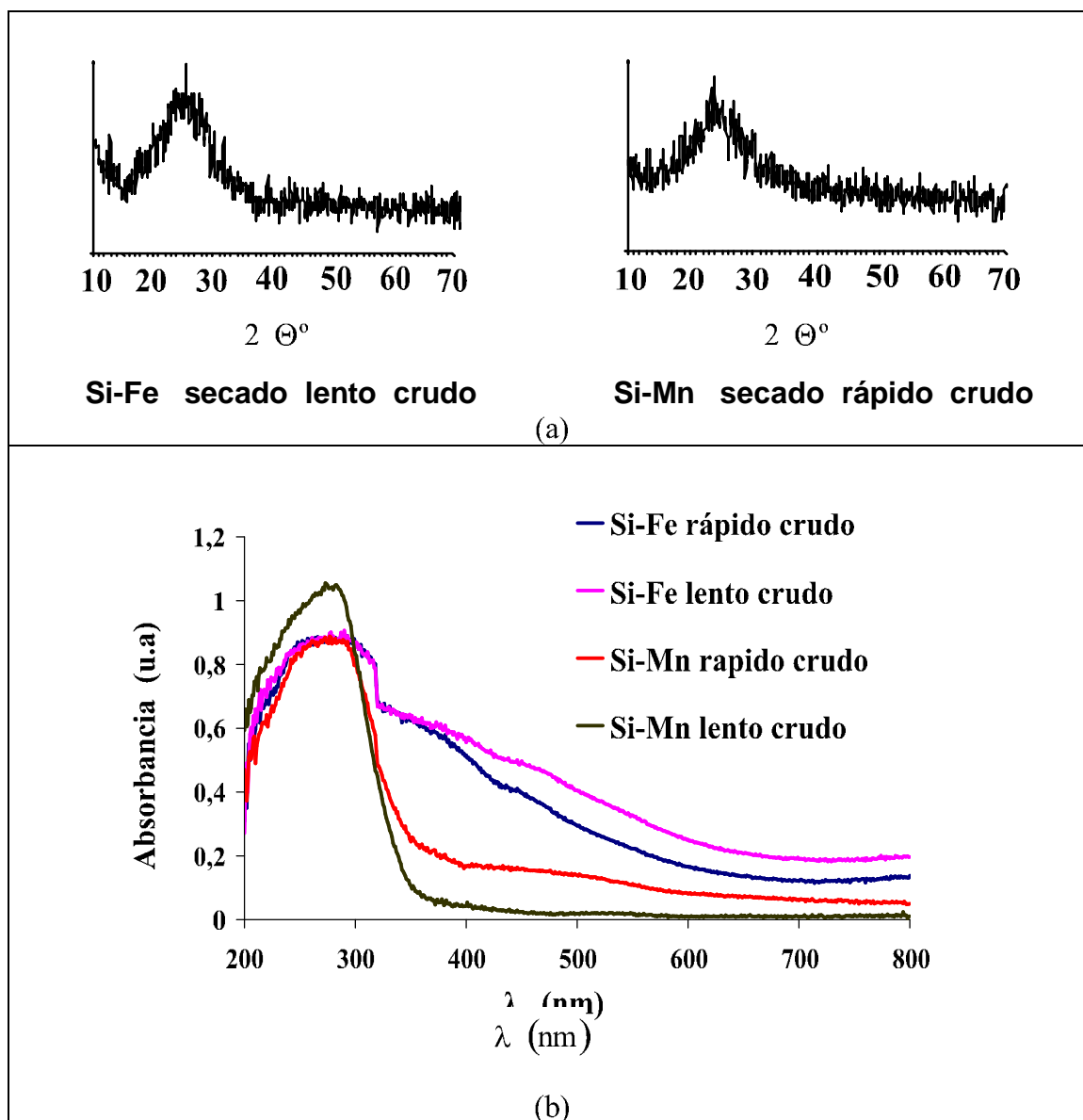
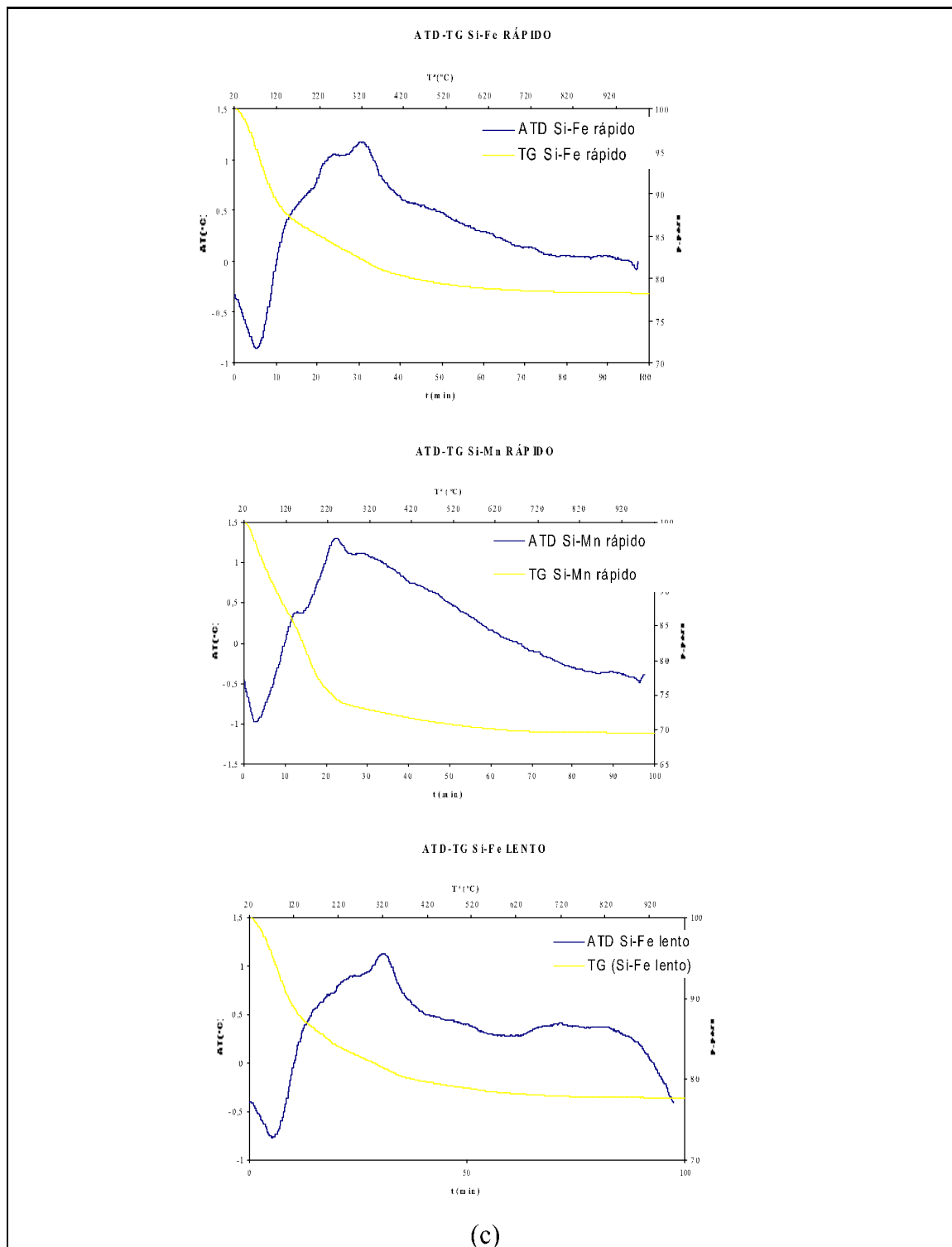


Figura 4.9 (continuación). (c) análisis térmico diferencial-termogravimétrico ATD-TG



4. Discusión y resultados

Los espectros UV-Vis-NIR de la Figura 4.9.b evidencian una longitud de onda umbral más baja en los vidrios de manganeso, con un espectro típico de un semiconductor a diferencia de los espectros de los vidrios con hierro, que presentan un espectro con bandas en el visible centradas a 400 y 460 nm asociadas a la presencia de Fe (III) en coordinación octaédrica (9). De acuerdo con esto, los vidrios de manganeso presentan una energía de banda prohibida, la cual está presentada en la Tabla 4.IX, en torno a 3.8 eV. Este valor se acerca al valor umbral a partir del cual ya no se apreciaba fotoactividad en el apartado 4.2. En cambio, a los vidrios de hierro se les ha asignado valores en torno a 2.1 eV, los cuales no han sido asociados a la banda de transferencia de carga. En la Figura 4.10 se señalan las curvas de fotodegradación donde se presenta la absorbancia frente a tiempo en el ensayo sobre naranja II. Se aprecia una capacidad fotocatalítica en los vidrios de manganeso superior a la de los polvos de anatasa de referencia, mientras que en los de hierro, ésta es inferior.

El ajuste de los datos concentración vs tiempo, de acuerdo con el modelo de cinética *Langmuir-Hinshelwood* discutido en el apartado 3, se presenta en la Tabla 4.IX. Estos resultados se encuentran en concordancia con la mayor capacidad fotocatalítica de los vidrios de *manganeso*, con periodos de semivida inferiores o similares a los de la *anatasa* de referencia. Esta mayor capacidad catalítica bajo irradiación UV en los vidrios dopados con *manganeso* no se asocia a una mayor superficie específica en este tipo de materiales, ya que en ambos homólogos resulta similar y con valores bajos que no superan los 8 m²/g, correspondiendo a cifras propias de materiales monolíticos poco porosos. En la Figura 4.10, también se presenta un estudio de la microestructura de las muestras Si-Mn secado lento (4.10.b) y secado rápido (4.10.c) después de ser molturados manualmente. Se observa como el tamaño de partícula obtenido en la molturación es similar en los dos casos con tamaños entre 15-20 µm. Los mapas de composición de las partículas presentan una distribución homogénea de la dopa de manganeso en este caso.

Figura 4.10. a) Curvas de fotodegradación absorbancia frente a tiempo (minutos) en el ensayo sobre *naranja II*; (b) micrografías SEM y mapa de composiciones para la muestra Si-Mn lento; (c) micrografías SEM y mapa de composiciones para la muestra Si-Mn rápido (ver páginas siguientes).

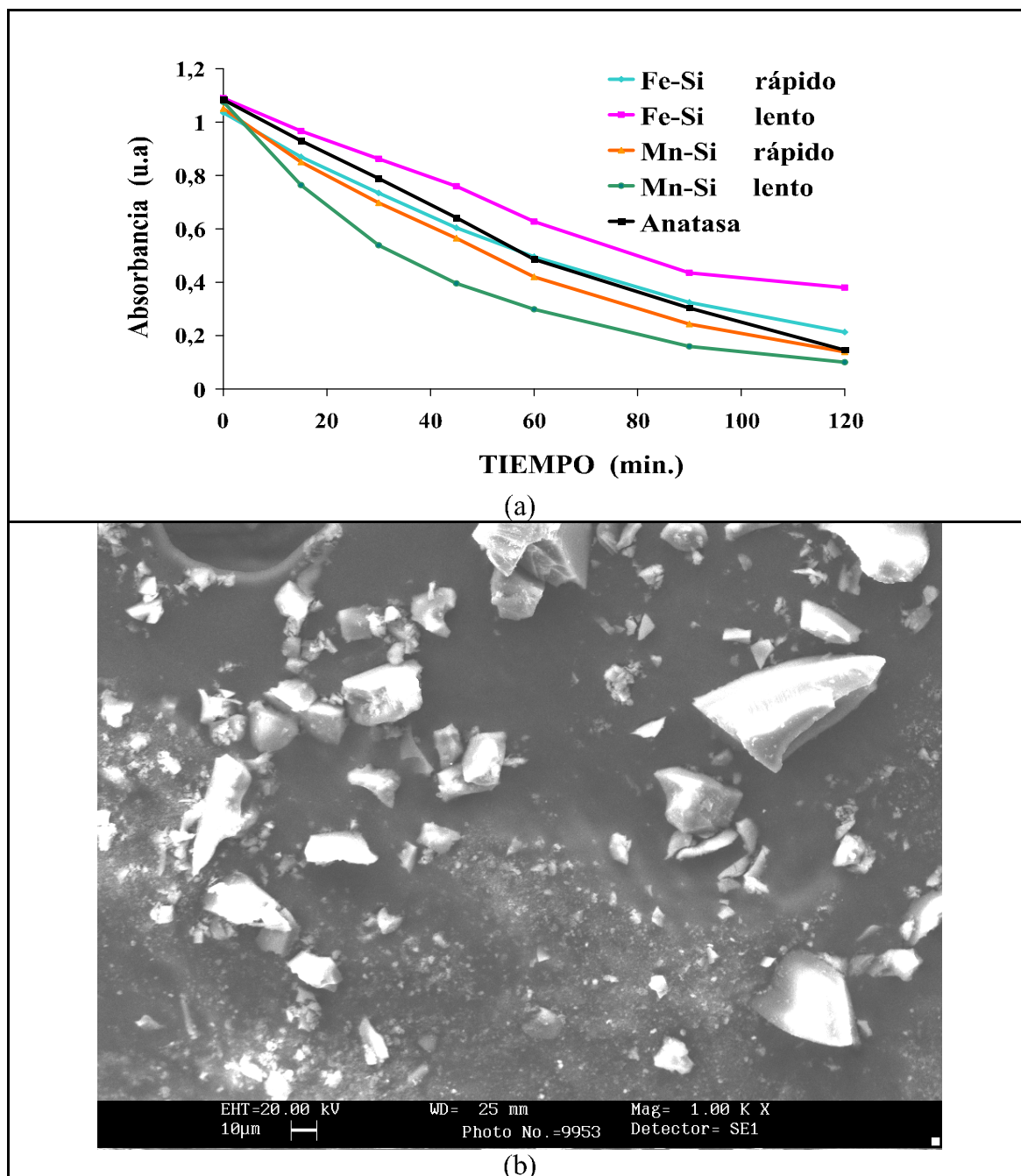


Figura 4.10 (continuación). (b) micrografías SEM y mapa de composiciones para la muestra Si-Mn lento.

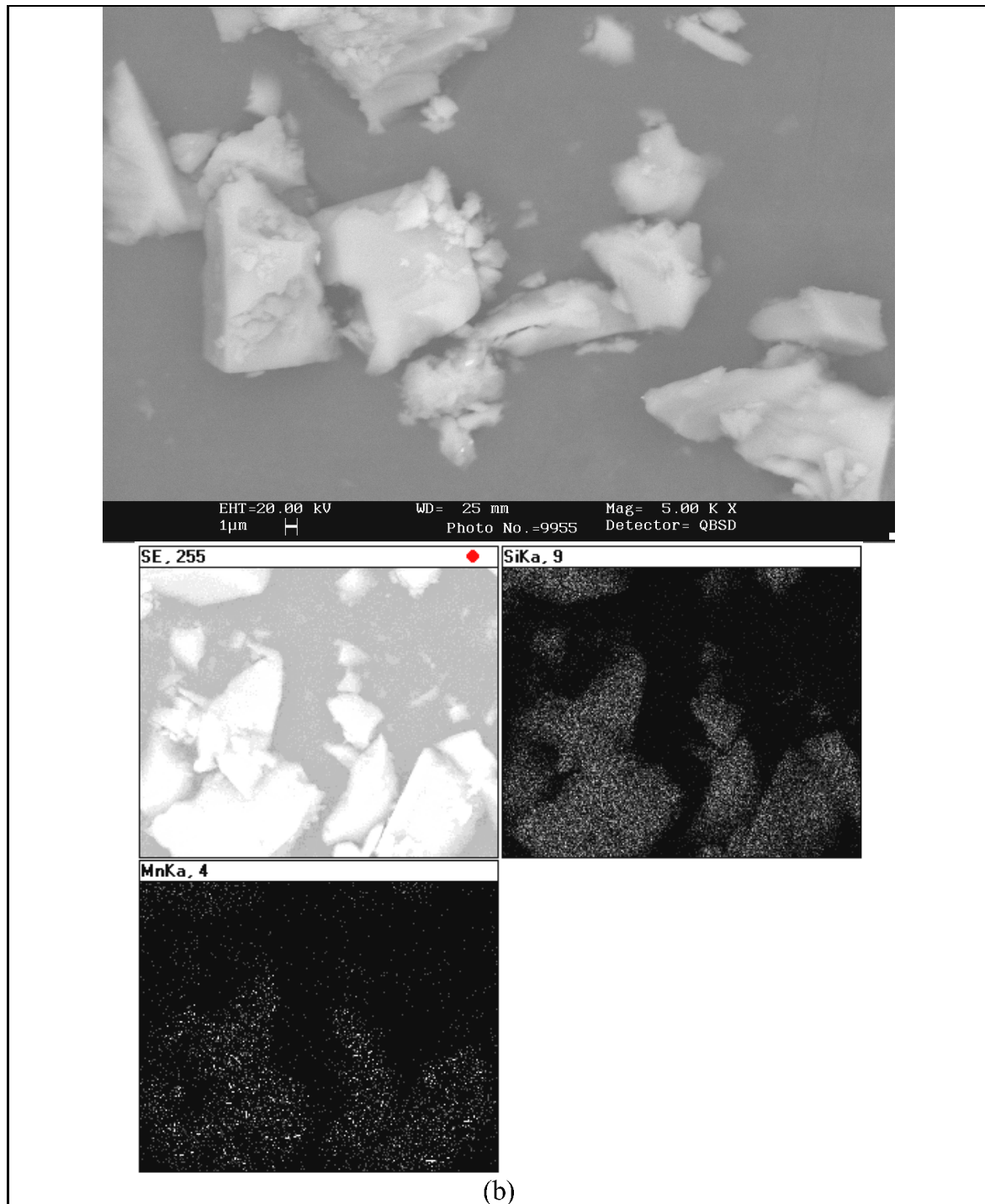


Figura 4.10 (continuación). (c) micrografías SEM y mapa de composiciones para la muestra Si-Mn rápido

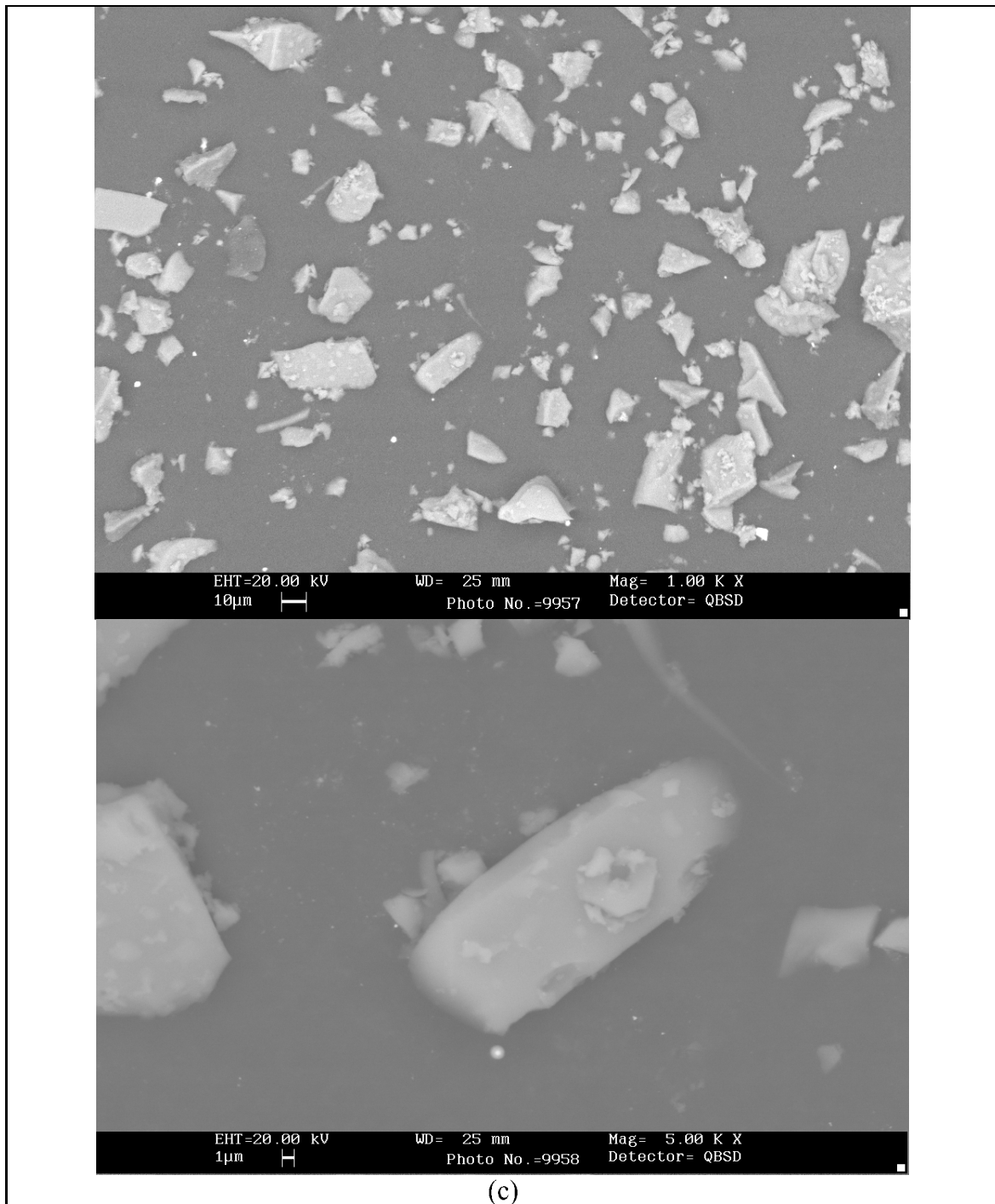
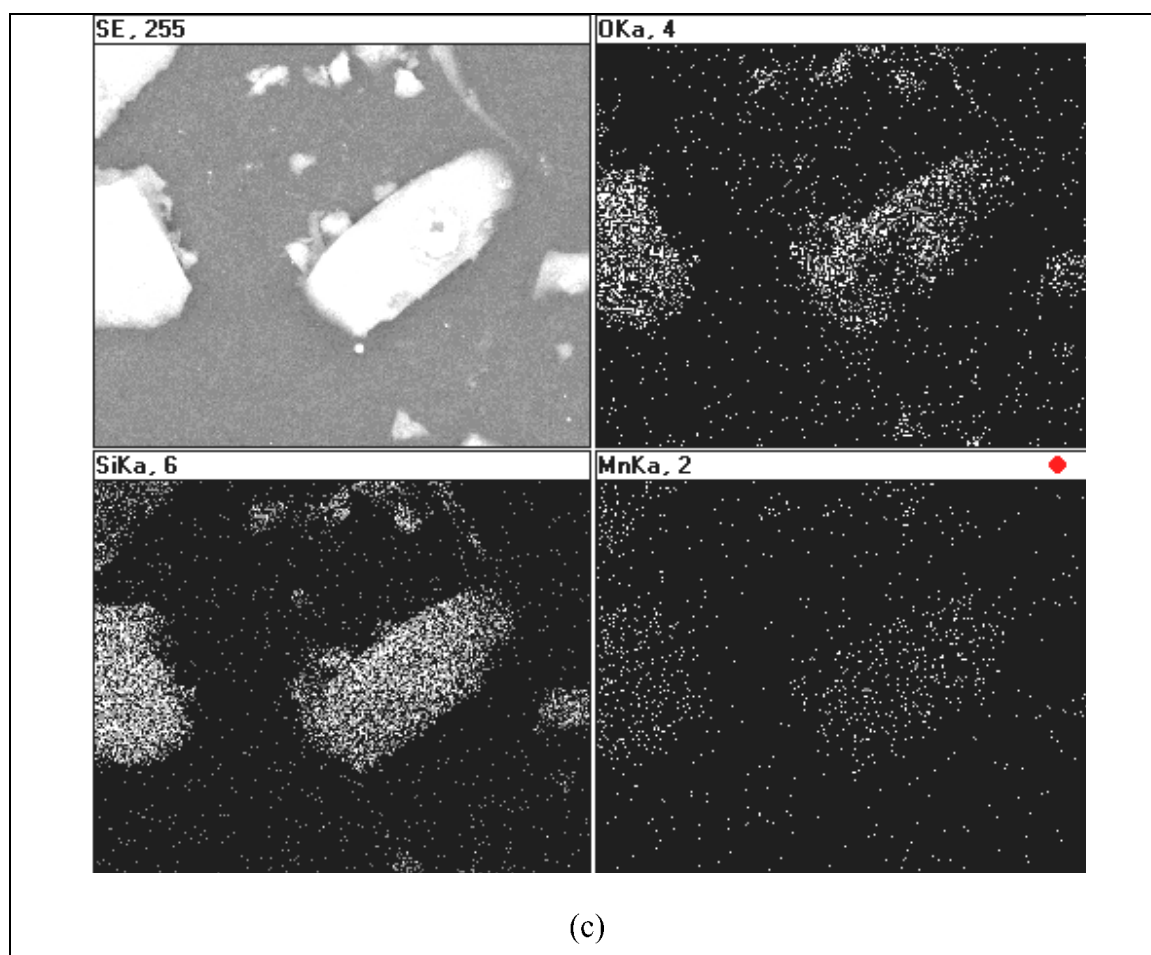


Figura 4.10 (continuación). (c) mapa de composiciones para la muestra Si-Mn rápido



Los materiales fueron caracterizados después mediante dos tratamientos térmicos sucesivos, uno de carbonización (*charring* en la terminología sol-gel) a 300°C durante una hora y en atmósfera oxidante, a fin de descomponer la materia orgánica presente generando altas tasas de carbono (ver estudios ATD-TG de la Figura 4.9) y uno posterior, o *tratamiento de estabilización*, a 500°C durante otra hora también en aire, en el que se pretendió estabilizar las fases vítreas con total desaparición de la fase orgánica.

4.2.1.1. Tratamiento de carbonización (300°C).

En la Figura 4.11 se presentan los resultados de la caracterización de las muestras tras el tratamiento de carbonización por visionado óptico, espectros UV-Vis-NIR y curvas de fotodegradación. En la Tabla 4.X se presentan los resultados cinéticos y de *band-gap* de las muestras carbonizadas.

Tabla 4.X. Resultados obtenidos en las muestras carbonizadas (300°C).

Fotocatalizadores	$E_g(\text{eV})$	Cinética <i>Langmuir-Hinshelwood</i>		BET (m^2/g)
		$t_{1/2}(\text{min})$	R^2	
Si-Fe rápido	3,9	168	0,998	-----
Si-Fe lento	2,3	121	0,999	-----
Si-Mn rápido	3,9	111	0,997	177 (5)
Si-Mn lento	3,9	37	0,990	329 (3)
Anatasa	3.0	42	0,991	9,17 (3)
Blanco	-----	151	0,993	-----

Tanto el aspecto de las muestras como su espectro UV-Vis-NIR indican una fuerte retención de carbón en todas las muestras tratadas térmicamente a 300°C, excepto en la muestra Si-Fe, secado lento, que presenta un espectro de absorción muy similar a la de la muestra cruda con un *band-gap* bajo. Las muestras con mucho carbón presentan una energía de banda prohibida, medida sobre la banda de transferencia de carga, en torno al valor umbral, sin embargo, al igual que en las muestras crudas las muestras con manganeso presentan los resultados cinéticos más activos en fotocátalisis, sobre todo la muestra Si-Mn secado lento, la cual mantiene una interesante respuesta fotodegradativa frente a naranja II, con periodos de semivida, obtenidos a partir del ajuste de la curva concentración-tiempo según el modelo *Langmuir-Hinshelwood*, inferiores a los del polvo de anatasa utilizado como referencia en el trabajo.

4. Discusión y resultados

Al comparar los valores BET de las muestras Si-Mn de las muestras carbonizadas señalados en la Tabla 4.X, con aquellas no tratadas térmicamente (véase Tabla 4.IX) se observa que en el proceso de carbonización, la superficie específica de los polvos aumenta de forma dramática desde los 3,8 o 7,9 m²/g a los 329 o 177 m²/g para el secado lento o rápido respectivamente, asimismo se invierten los valores y las muestras secadas lentamente presentan ahora superficies específicas mayores. Las partículas carbonosas determinan en este caso la superficie específica.

Figura 4.11. Caracterización de las muestras tras el tratamiento de carbonización: (a) visionado de los polvos en lupa binocular (x50), (b) espectro UV-Vis-NIR de los polvos, (c) curvas de degradación fotocatalítica en ensayo con Naranja II.

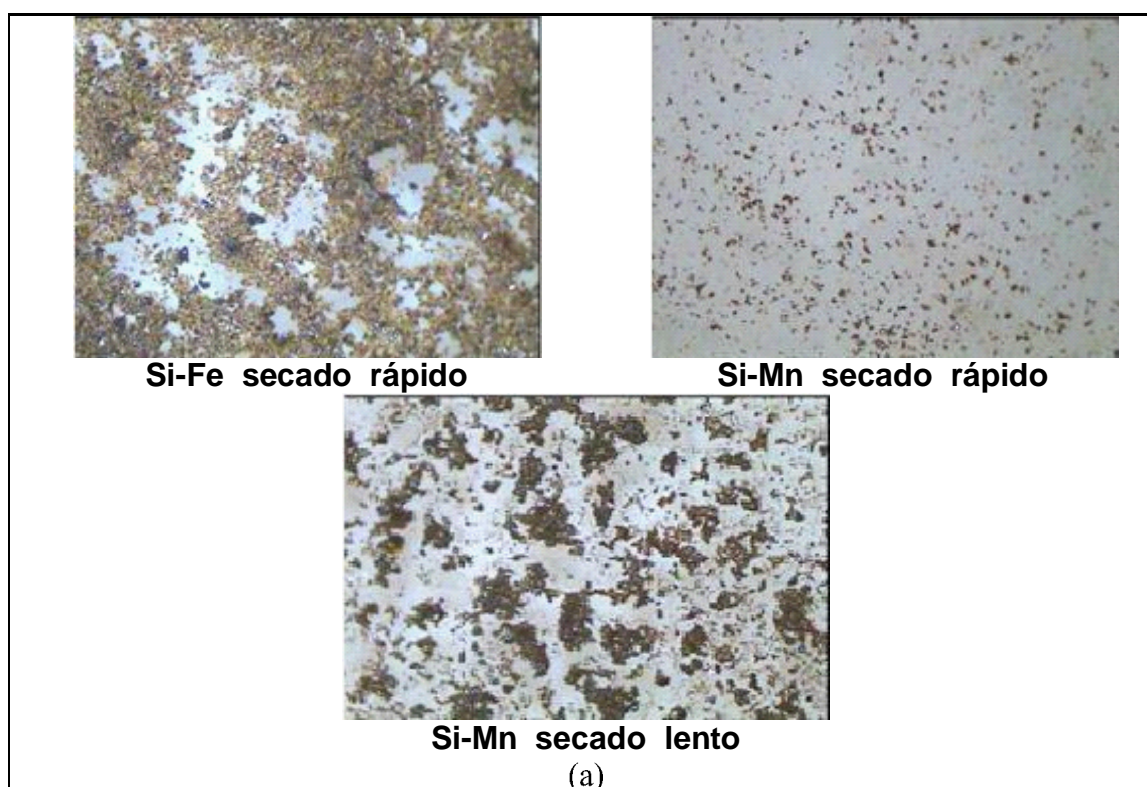
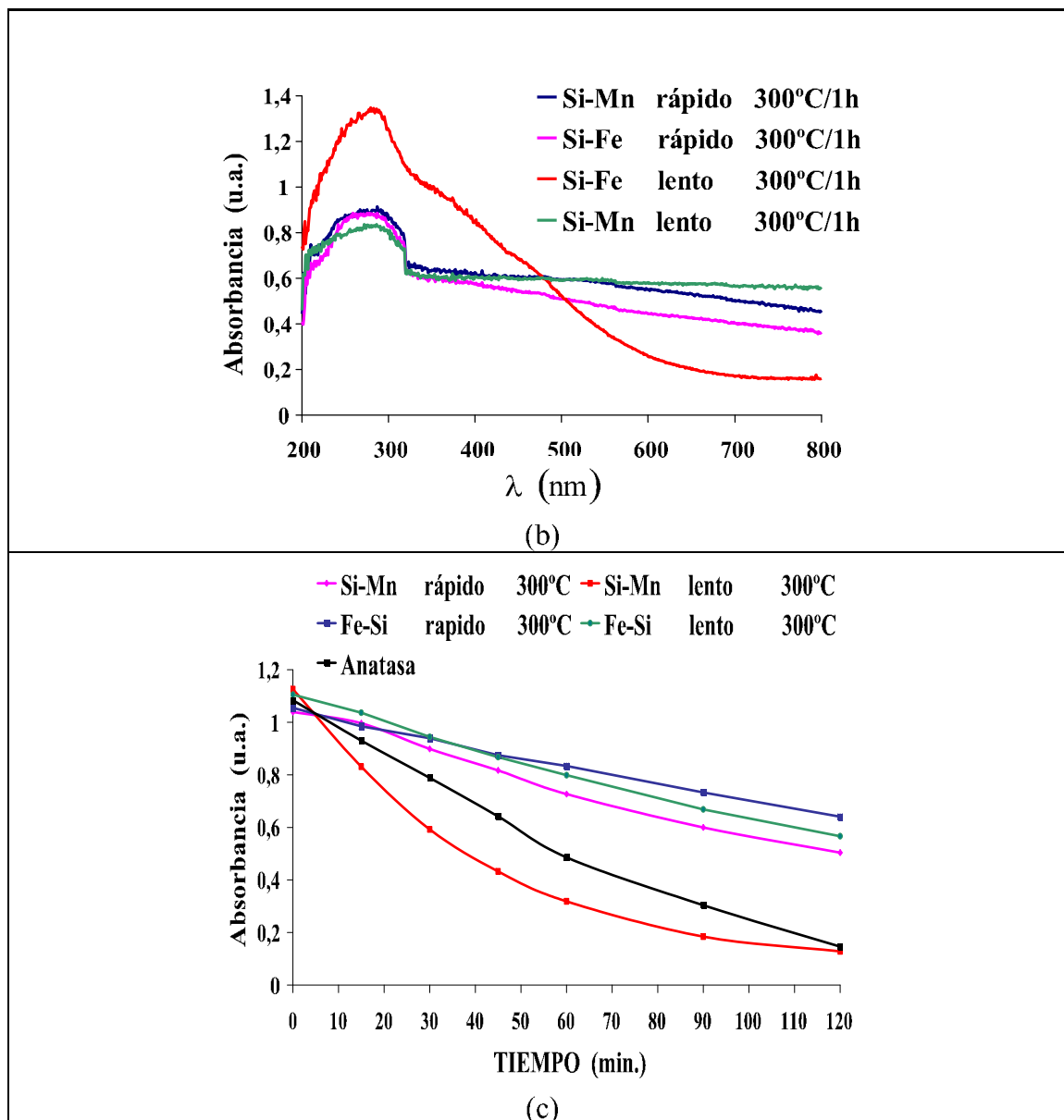


Figura 4.11 (continuación). Caracterización de las muestras tras el tratamiento de carbonización: (b) espectro UV-Vis-NIR de los polvos, (c) curvas de degradación fotocatalítica en ensayo con Naranja II.



4.2.1.2. Tratamiento de estabilización (500°C).

En la Figura 4.12 se presentan los resultados de la caracterización de las muestras tras el tratamiento de estabilización por visionado óptico, espectros UV-Vis-NIR y curvas de fotodegradación. En la Tabla 4.XIII se presentan los resultados cinéticos y de energía de banda prohibida para las mismas. En esta ocasión, sólo se ha realizado la caracterización en aquellas muestras que fueron secadas de forma rápida bajo la lámpara de infrarrojo. La difracción de rayos x de los polvos (véase Figura 4.12.b) indica un carácter vítreo (amorfo) en los dos casos, sin embargo, la muestra con manganeso presenta una fuerte retención de carbón detectado por la absorción constante en el visible como se aprecia en el espectro de absorción de la Fig.4.12.c. La respuesta fotocatalítica de las muestras frente a naranja II, con periodos de semivida obtenidos mediante el modelo cinético, son muy superiores a los del polvo de anatasa utilizados como referencia en el trabajo, indicando por tanto, una baja fotoactividad para estas muestras.

Tabla 4.XI. Resultados obtenidos en las muestras estabilizadas (500°C).

Fotocatalizadores	$E_g(\text{eV})$	Cinética <i>Langmuir-Hinshelwood</i>	
		$t_{1/2}(\text{min})$	R^2
Si-Fe rápido	2,3	230	0,991
Si-Mn rápido	2,1	135	0,980
Anatasa	3.0	42	0,991
Blanco	-----	151	0,993

En la Figura 4.12.e las micrografías SEM de las muestras calcinadas a 500°C para Si-Mn. Este estudio indica un aumento general del tamaño de partícula tanto en las muestras de manganeso como las de hierro, presentando éstas últimos tamaños

inferiores. Los mapas de composición de estas muestras indican una adecuada distribución tanto del manganeso como del hierro en las partículas, de manera que no se observan partículas libres del dopante. La superficie específica de estos materiales es ligeramente inferior a la de las muestras carbonizadas pero sigue siendo alta (por ejemplo Si-Mn secado lento presenta $284 \text{ m}^2/\text{g}$).

Figura 4.12. Caracterización de las muestras tras el tratamiento de estabilización: (a) visualización de los polvos en lupa binocular (x50); (b) DRX; (c) espectro UV-Vis-NIR de los polvos; (d) curvas de degradación fotocatalítica en ensayo con Naranja II; (e) micrografías SEM y mapa de composiciones para la muestra Si-Mn secado rápido (ver páginas siguientes)

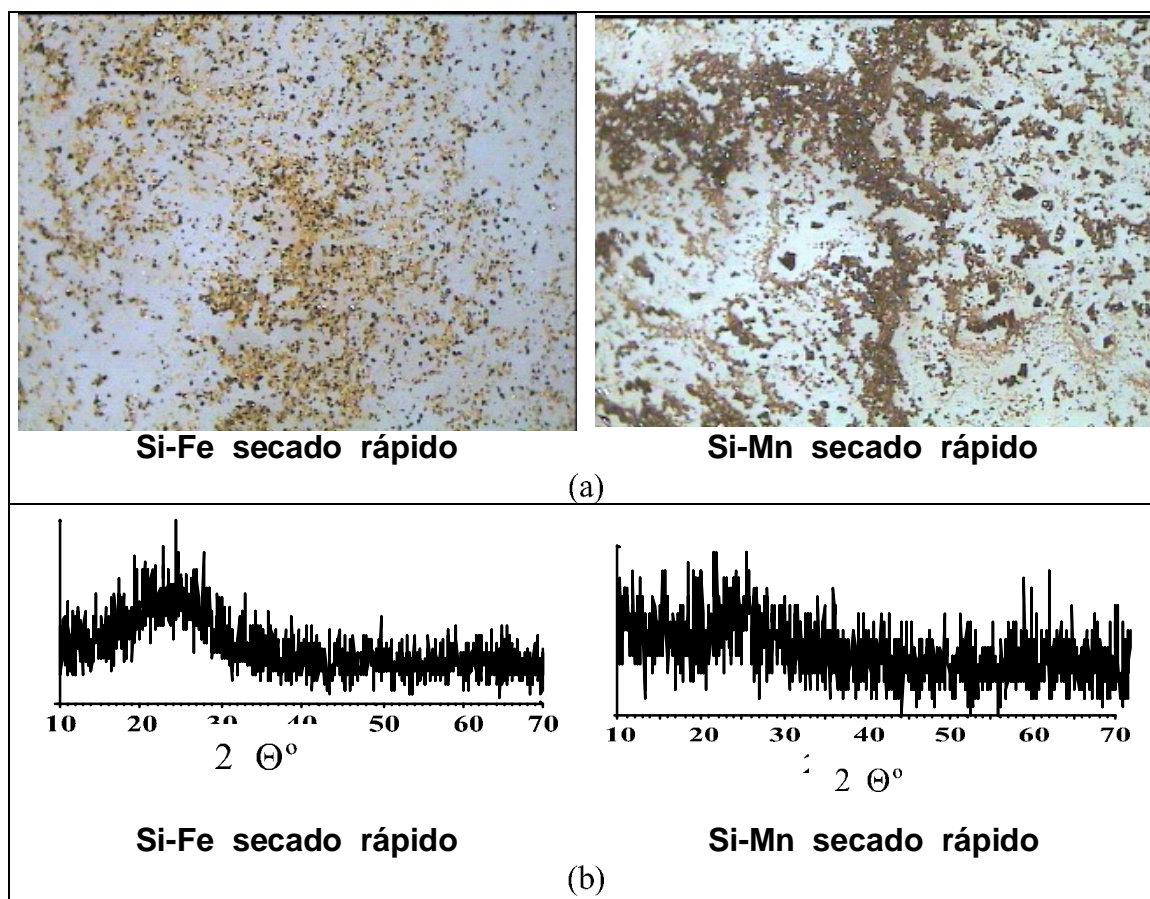


Figura 4.12 (continuación). Caracterización de las muestras tras el tratamiento de estabilización: (a) visualización de los polvos en lupa binocular (x50); (b) DRX; (c) espectro UV-Vis-NIR de los polvos; (d) curvas de degradación fotocatalítica en ensayo con Naranja II; (e) micrografías SEM y mapa de composiciones para la muestra Si-Mn secado rápido.

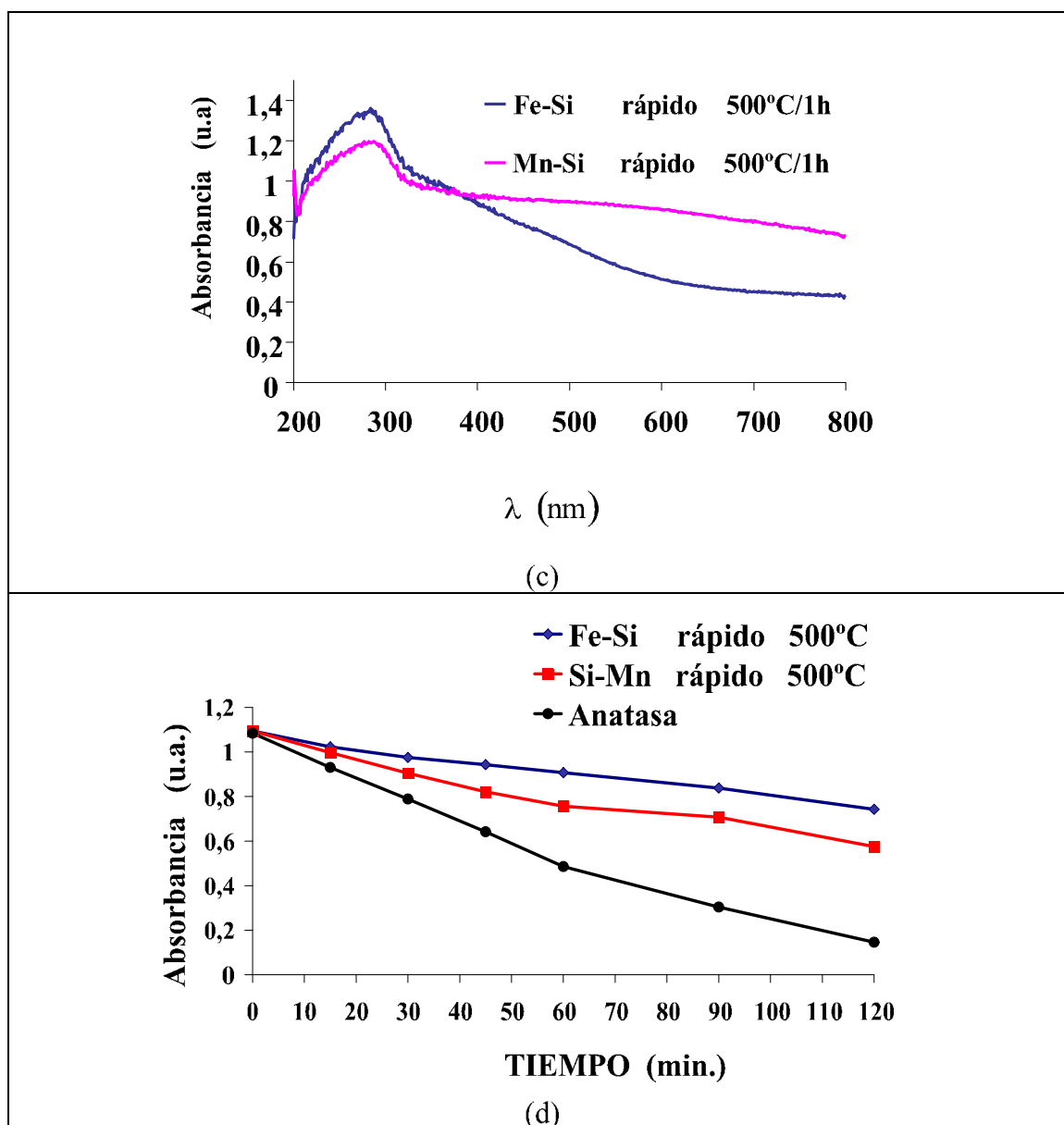


Figura 4.12 (continuación). (e) micrografías SEM y mapa de composiciones para la muestra Si-Mn secado rápido.

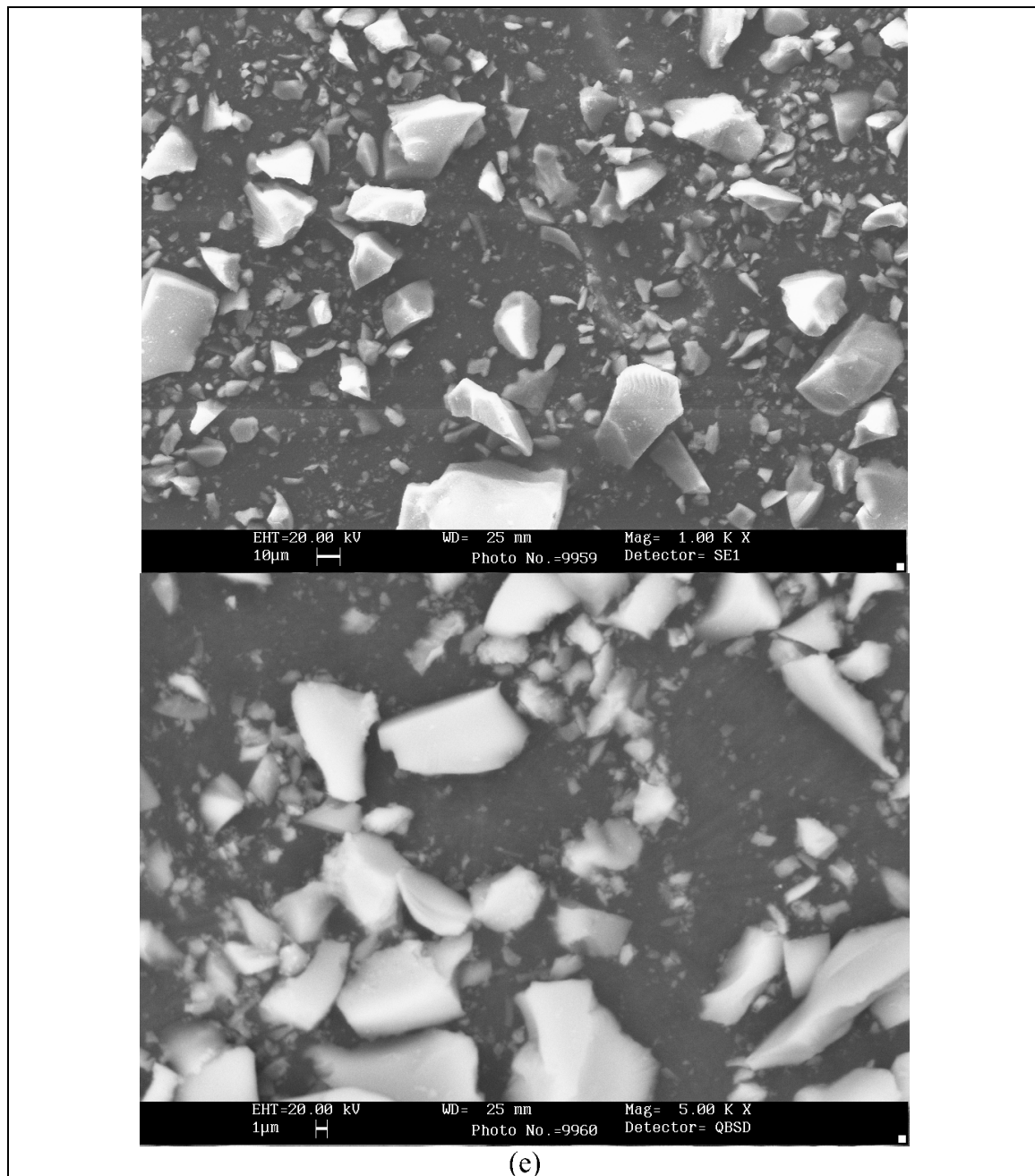
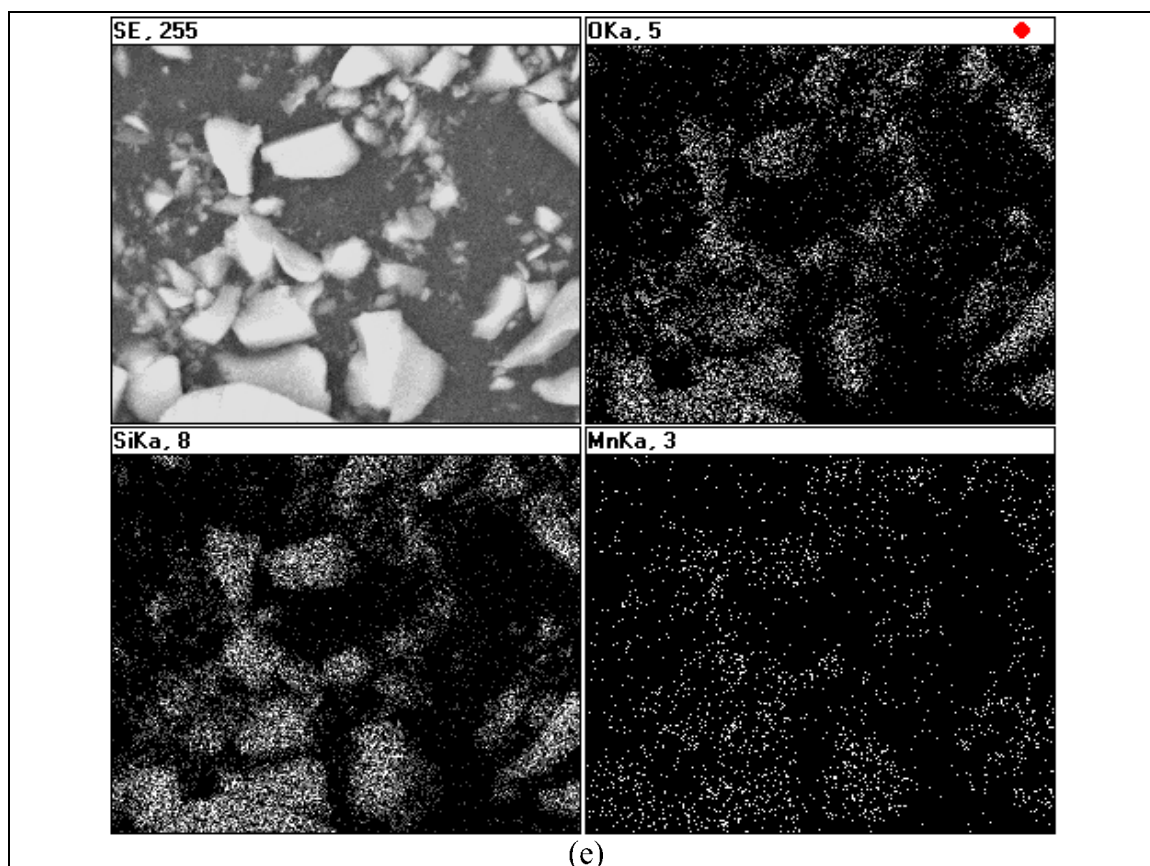


Figura 4.12 (continuación). (e) micrografías SEM y mapa de composiciones para la muestra Si-Mn secado rápido.



En definitiva, los vidrios sol-gel desarrollados mediante la síntesis de la Figura 4.7 a partir de TEOS, adoptan una estructura monolítica de carácter monofásico de baja superficie específica, y que en el caso concreto del dopado con manganeso, presentan un carácter semiconductor típico con presencia de una banda de transferencia de carga con umbral de absorción o *band-gap* en torno a 3,8 eV, lo que se traduce en una fotoactividad frente a naranja II que supera a la de la anatasa utilizada como referencia. El carácter monolítico del material permite una separación del polvo efectiva por decantación. El tratamiento térmico de carbonización a 300°C destruye la capacidad

fotocatalítica del material secado de forma rápida, propiedad que no se recupera en el tratamiento de estabilización, produciéndose en ambos casos una pérdida del carácter monolítico, como resultado de los valores de superficie específica obtenidos (200-300 m²/g), los cuales son relativamente altos.

4.2.2. Vidriados multicomponente asimilables a los vidriados convencionales obtenidos por vía sol-gel de base borosilicato de cinc y potasio.

El estudio fotoquímico para vidriados sol-gel se basó en la formulación inicial de cuatro vidriados, los cuales se han denominado como SG1, SG2, SG3, SG4. El vidriado SG1 es el más simple de todos, tiene cuatro componentes (óxido de silicio, de potasio, de cinc y de boro), se le podría denominar como *borosilicato de cinc y potasio*, y corresponde a una base muy común en los vidriados de monoporosa transparente (ver Tabla 4.XII). Los vidriados SG2 y SG3 incluyen un nuevo componente a la formulación de la base SG1, el primero añade óxido de calcio y el segundo, de aluminio. El vidriado SG4, cálcico-aluminoso, introduce ambos óxidos en su composición. Todos los vidriados se obtuvieron mediante un procedimiento sol-gel monofásico y uno polifásico mediante desestabilización del sol con amoníaco. En la Figura 4.13, se presenta el diagrama de flujo seguido para la obtención de los respectivos geles monofásicos y en la Figura 4.14, se presenta la ruta trazada para los geles de tipo polifásico para una cantidad de producto final, en ambos casos, de 20 gramos.

Tabla 4.XII. Composiciones porcentuales en peso aproximadas de óxidos para los vidriados convencionales de base borosilicato de cinc y potasio preparados por metodología sol-gel.

	SG1 vidriado base	SG2 cálcico	SG3 aluminoso	SG4 cálcico-aluminoso
SiO ₂	50	50	50	50
CaO	---	18	---	18
K ₂ O	4	4	4	4
Al ₂ O ₃	---	---	8	8
ZnO	12	12	12	12
B ₂ O ₃	8	8	8	8

Tal y como se indica en los diagramas, se disolvió en primer lugar el ácido bórico que presentó pH siete, posteriormente se disolvieron aquellas sales solubles de nitrato correspondientes a los metales, las cuales se encuentran señaladas en la Tabla 4.XIII. Tras cada adición, no se observó la aparición de precipitados, pero sí que se produjeron alteraciones en el pH de la mezcla. Como ejemplo, en el gel SG4 después de añadir la sal de cinc, éste descendió a 6, al disolver la sal de aluminio se redujo a pH 2,5 y al introducir los nitratos de calcio, potasio, así como el TEOS, el pH no sufrió ninguna nueva variación. Así, el pH final del gel SG1 resultó ser de 4,5 mientras que para los restantes con calcio o aluminio (o ambos inclusive) presentaron pH 2,5. Después de la hidrólisis, las muestras de monofásicos produjeron unos geles homogéneos y transparentes, de los cuales se tomó la fotografía que aparece en la Figura 4.15.

Figura 4.13. Procesado de los vidriado monofásicos multicomponente.

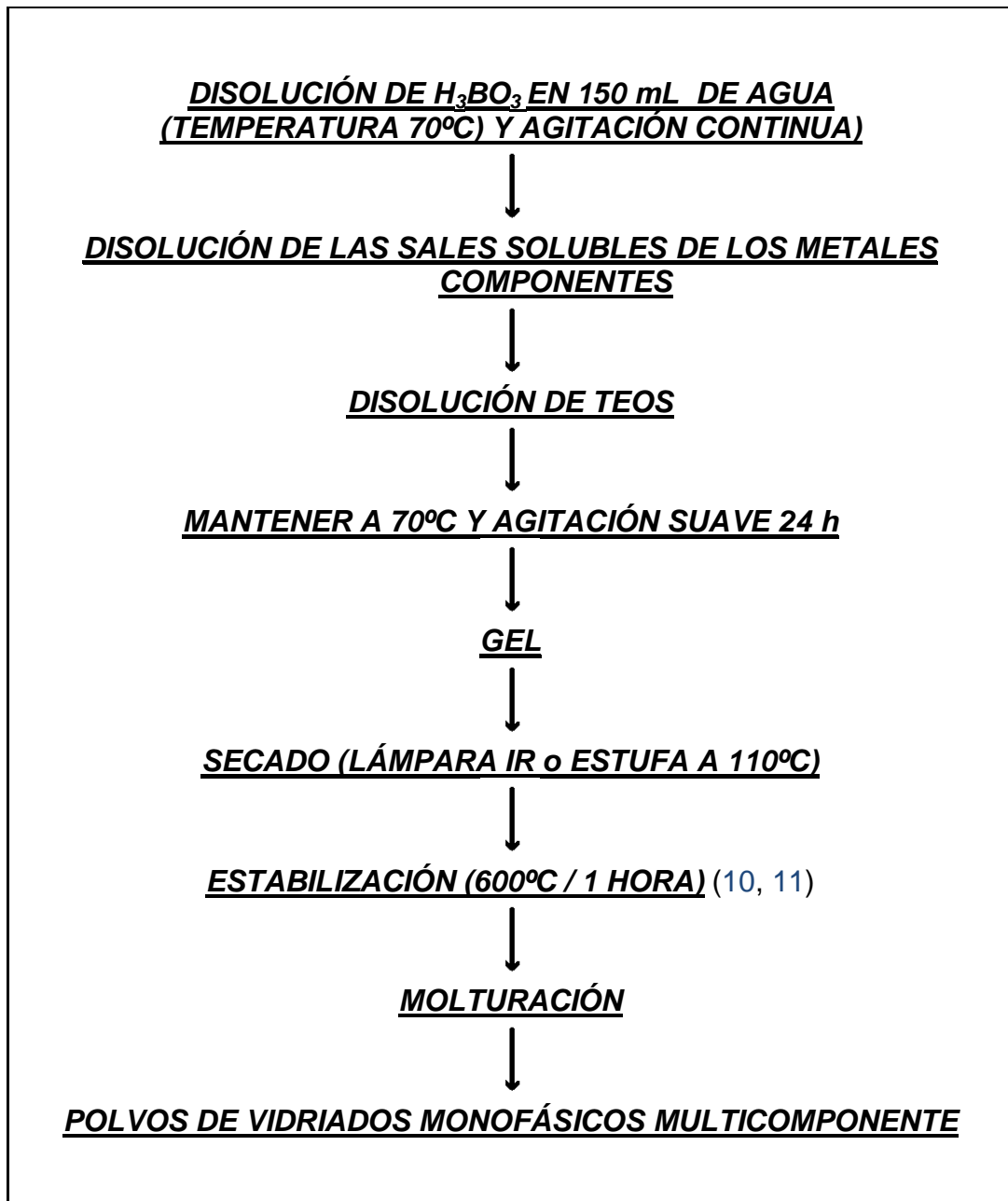


Figura 4.14. Procesado de los vidriados polifásico multicomponente.

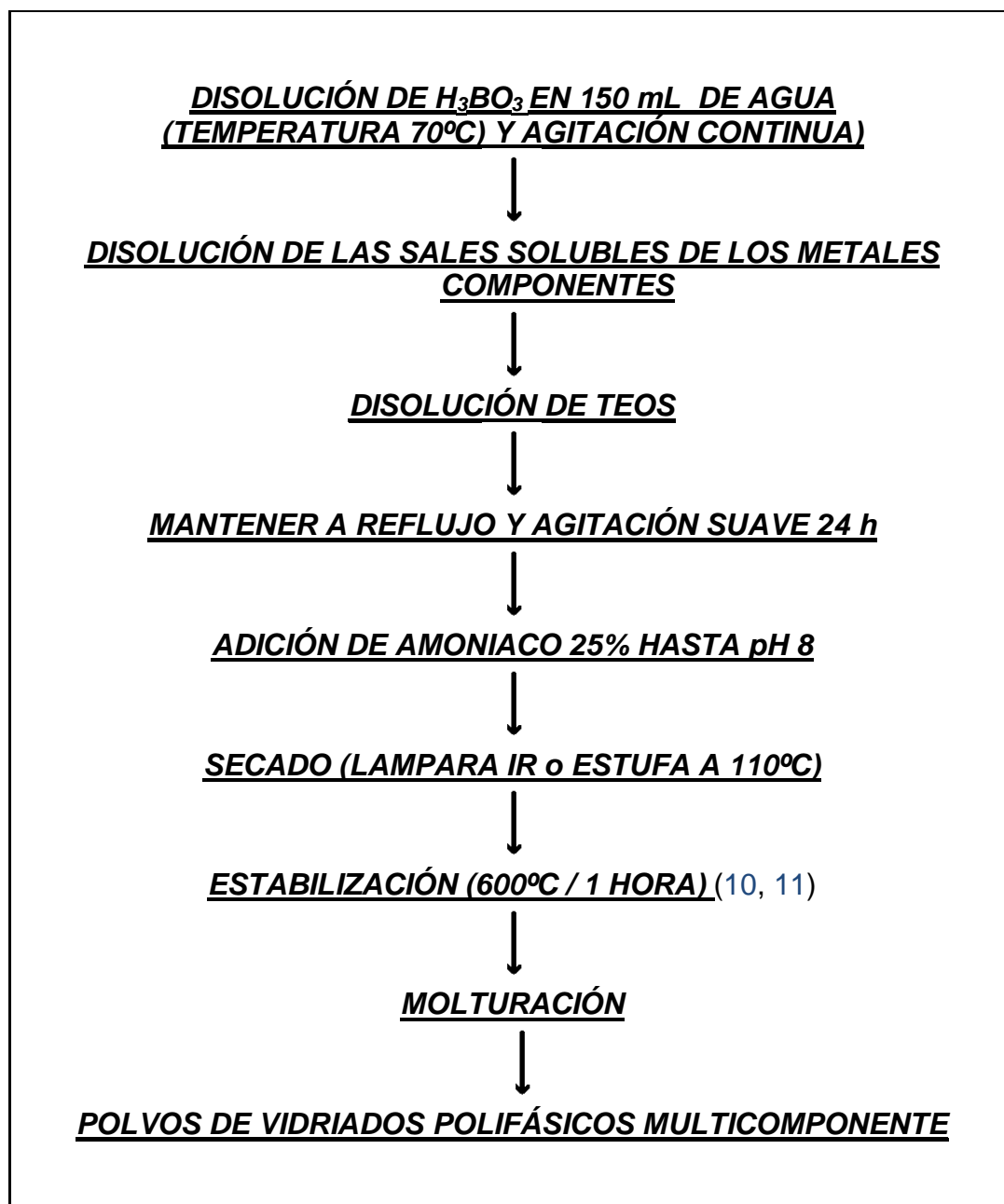
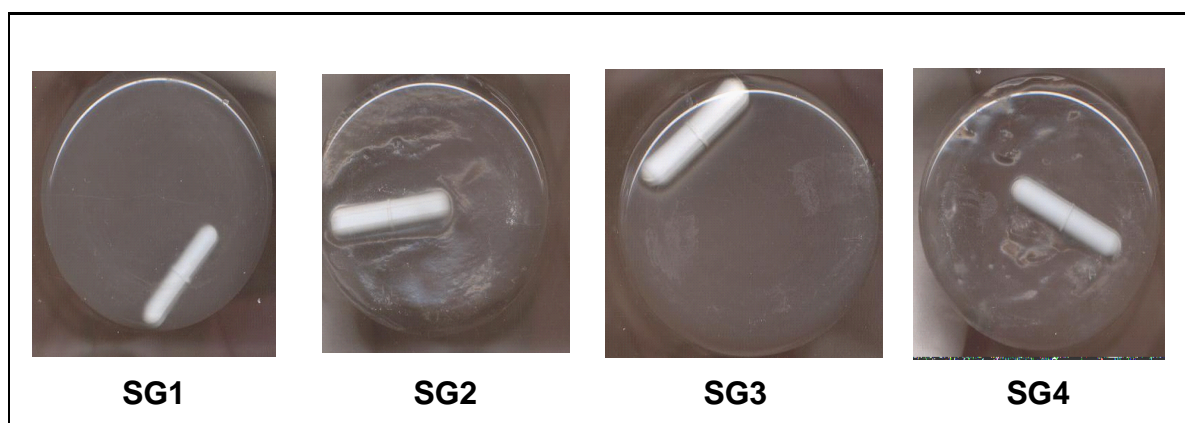


Tabla 4.XIII. Masas añadidas y pureza de los precursores empleados en los vidriados genéricos transparentes preparados por método sol-gel según el orden de adición

PRECURSORES	PROVEEDOR	PUREZA (%)
H_3BO_3	PANREAC, S.A	99.8
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	PANREAC, S.A	98
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	PANREAC, S.A	98-102
KNO_3	PANREAC, S.A	99
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	PANREAC, S.A	99-103
TEOS	PANREAC, S.A	98




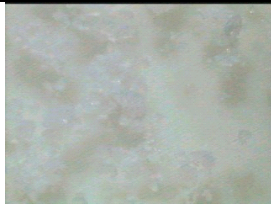


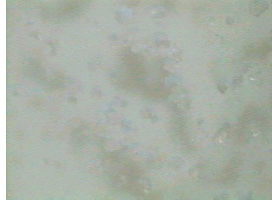

Figura 4.15. Visualización de los geles monofásicos multicomponente formados tras 24 horas en agitación continua y a temperatura de 70°C.



El aspecto observado de los polvos monofásicos, una vez sometidos al tratamiento de estabilización, en lupa binocular se presenta en la Figura 4.16 (superior). Del mismo modo, el tratamiento polifásico con desestabilización del sol con amoníaco a pH 8, produjo polvos blancos que una vez secos y estabilizados, presentaron un

visionado en lupa binocular, como se muestra en la fila inferior de la Figura 4.16. En ambos casos, no se aprecian diferencias significativas. Aunque se intentó esmaltar tanto los polvos estabilizados monofásicos como los polifásicos, sobre un soporte cerámico poroso, mezclándolos con la cantidad de agua apropiada para dar una barbotina manipulable y estable por deposición de patín (también denominada técnica del *Doctor Blade*), los resultados en ambos casos no fueron satisfactorios, ya que las deposiciones realizadas presentaron serias deficiencias debido a la obtención de una baja tasa de cubrimiento, así como a la aparición de grietas causadas por la presencia excesiva de sales, que incluso formaron costras.

Figura 4.16. Aspecto de los polvos estabilizados monofásicos (superior) y polifásicos (inferior) por visionado en lupa binocular (x50).

SG1 vidriado base	SG2 cálcico	SG3 aluminoso	SG4 cálcico-aluminoso
			
			

Las deposiciones de las barbotinas preparadas sobre soporte cerámico poroso de pasta blanca, haciendo uso de la técnica del *Doctor Blade* para un espesor de 6 mm, y cocción de las mismas en ciclo de monoporosa (1080°C), se encuentran en la Figura 4.17a para el caso de los geles monofásicos estabilizados, y en la Figura 4.17b, para los

polvos de las muestras monofásicas. En el primer caso, se observa el carácter transparente de la base *borosilicato de cinc y potasio*, SG1, con aspecto cuarteado dado su bajo coeficiente de expansión térmica. Al añadir calcio o alúmina, o ambos inclusive, se producen vidriados opacos blancos, menos refractarios cuando se introducen de forma combinada en la base. Para los polvos polifásicos, las cuatro muestras presentan vitrificación opaca blanca, aunque en este caso el hecho de la presencia de poca cubrición sobre el soporte y la aparición de costras es más acusado.

En efecto, la evolución de los botones de fusión con la temperatura de la Figura 4.18.a. (muestras monofásicas) confirma la transparencia del vidriado base que funde con baja viscosidad, los SG2 y SG3 son refractarios y no se observa una buena fusión, el vidriado cálcico-aluminoso, en cambio genera un fluido viscoso a 1000°C que produce una cierta desgasificación observable tanto a 1000°C como en la cocción en ciclo monoporosa de la Figura. 4.17.a. Para las muestras polifásicas, la evolución de los botones de fusión con la temperatura de los materiales estabilizados a 600°C se presenta en la Figura 4.18.b. Se observa un comportamiento similar a las muestras monofásicas en el caso de la muestra SG4 que desgasifica a 1100°C, también en la fundencia y transparencia del vidriado base SG1 y en el carácter más refractario de las muestras SG2 y SG3.

La difracción de rayos x de todos los vidriados obtenidos por estabilización a 600°C es la típica para un vidrio silíceo con el halo amorfo centrado en torno a $25^{\circ}2\theta$ (véase Figura 4.19.a). Si bien la comparación de las Figuras 4.17 y 4.18 indica que la vitrificación se desarrolla de forma más homogénea en el caso de las muestras monofásicas, la diferencia no se considera significativa y a efectos de simplicidad, el proceso polifásico resulta más interesante. Asimismo, el vidriado SG4 que produce una vitrificación y opacidad adecuadas en el ciclo de monoporosa, se considera óptimo para aplicaciones convencionales. El ensayo de fotodegradación sobre naranja II de los

4. Discusión y resultados

polvos estabilizados a 600°C de SG4 comparado con el obtenido para la anatasa de referencia cuyas curvas de absorbancia-tiempo se presentan en la Figura 4.19b, indican una menor fotoactividad para este vidriado frente a la que presenta la anatasa de referencia. Al aplicar el modelo cinético de *Langmuir-Hinshelwood*, el tiempo de semivida estimado del vidriado es de 77 minutos frente a los 42 de los polvos de anatasa.

Figura 4.17. Películas de las muestras estabilizadas a 600°C mediante la técnica del *Doctor Blade* (6 mm de espesor) realizadas a partir de barbotinas depositadas sobre soporte poroso de pasta blanca y cocidas en ciclo de monoporosa (1080°C): (a) muestras monofásicas; (b) muestras polifásicas.

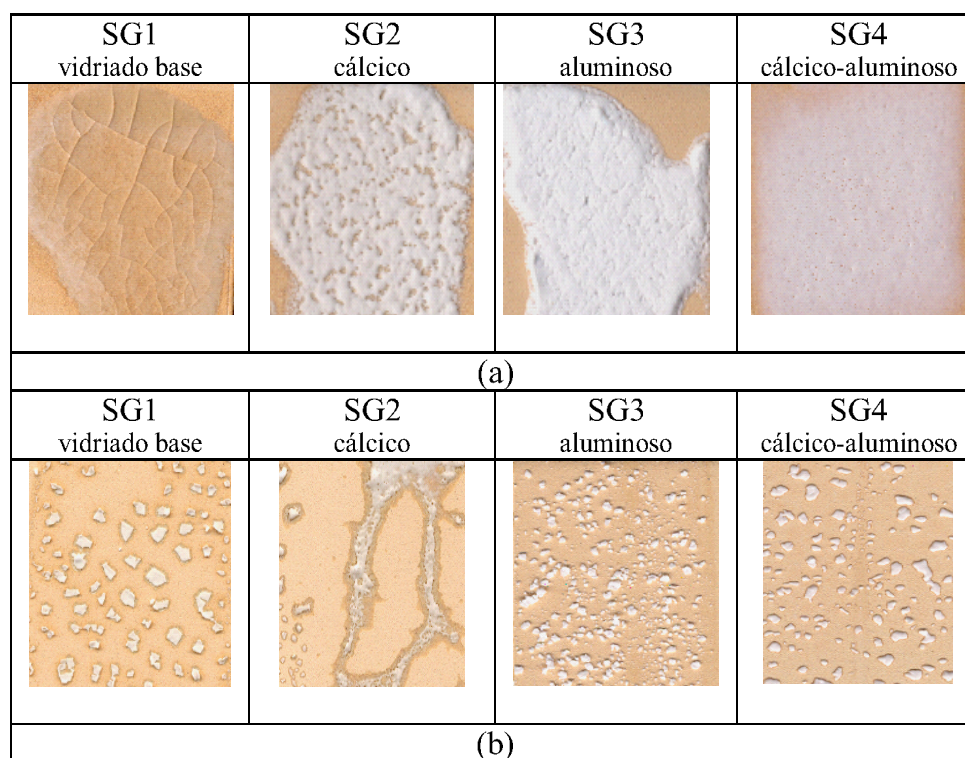


Figura 4.18. Polvos estabilizados a 600°C: (a) evolución de los botones de fusión con la temperatura de las muestras monofásicas













TEMP. MAX.	SG1 vidriado base	SG2 cálcico	SG3 aluminoso	SG4 cálcico-aluminoso
900°C				
1000°C				
1100°C				
(a)				

Figura 4.18. Polvos estabilizados a 600°C: (b) evolución de los botones de fusión con la temperatura de las muestras polifásicas






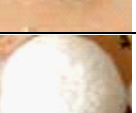




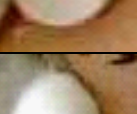

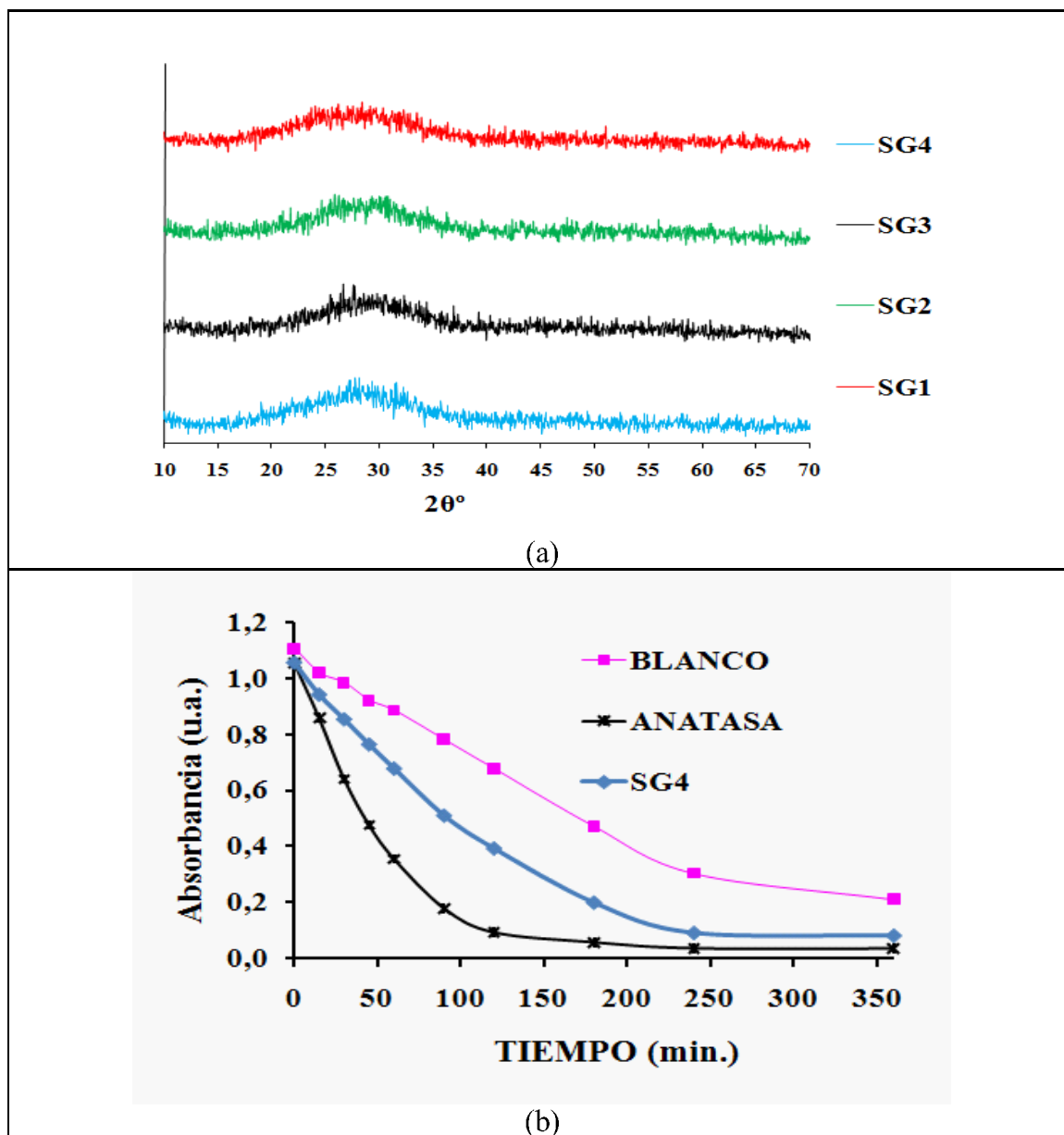
TEMP. MAX.	SG1 vidriado base	SG2 cálcico	SG3 aluminoso	SG4 cálcico-aluminoso
900°C				
1000°C				
1100°C				
(b)				

Figura 4.19. (a) difracción de rayos x de las muestras estabilizadas a 600°C; (b) curva absorbancia-tiempo del ensayo de fotodegradación sobre Naranja II para el vidriado SG4 comparada con los polvos de anatasa de referencia.



4.3. DOPADO CON AGENTES MODIFICADORES DEL *BAND-GAP*.

Diferentes óxidos semiconductores pueden inducir por dopado modificaciones en el *band-gap* de materiales semiconductores o aislantes (12, 13, 14, 15). En este apartado se discute el dopado del vidriado SG4 anteriormente descrito con diferentes agentes capaces de modificar la energía de banda prohibida del vidriado.

4.3.1. Efecto del dopado con vanadio o niobio.

El pentóxido de vanadio es un semiconductor ferroeléctrico con temperatura de Curie de 250°C y energía de banda prohibida de 1 eV. A 25°C, la concentración de portadores negativos es $1,6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ y éstos poseen una movilidad de $400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$ siendo pues, un semiconductor n que posee una considerable fotoconductividad (16, 17). Por su parte, el Nb_2O_5 es un aislante con una conductividad de $3 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ en forma monocristalina, sin embargo, los policristales de este óxido presentan una estructura defectuosa con vacantes de oxígeno, de manera que $\text{Nb}_2\text{O}_{4,978}$, tiene una conductividad de $3 \cdot 10^3 \text{ S/cm}$. En este caso, la banda de conducción está integrada por los orbitales 3d del niobio y la banda de valencia por los orbitales 2p del oxígeno (18). Se ha estudiado el efecto del dopado sobre rutilo (óxido de titanio) a partir de dopados superiores al 0,7% molar, observándose una segunda fase cristalina junto al rutilo, el niobio induce defectos en la frontera de grano del rutilo, así como ayuda a éste a su sinterización, reduciendo la resistencia eléctrica del mismo a elevadas temperaturas (19, 20, 21). En cuanto a los estudios fotocatalíticos, se observa en la literatura ciertos ejemplos en los que el resultado del dopado con bajas concentración de vanadio o niobio sobre el dióxido de titanio se muestra satisfactorio, mejorando las propiedades del material puro (22, 23, 24, 25). Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, se ha pretendido evaluar por un lado la capacidad fotocatalítica de geles monofásicos de

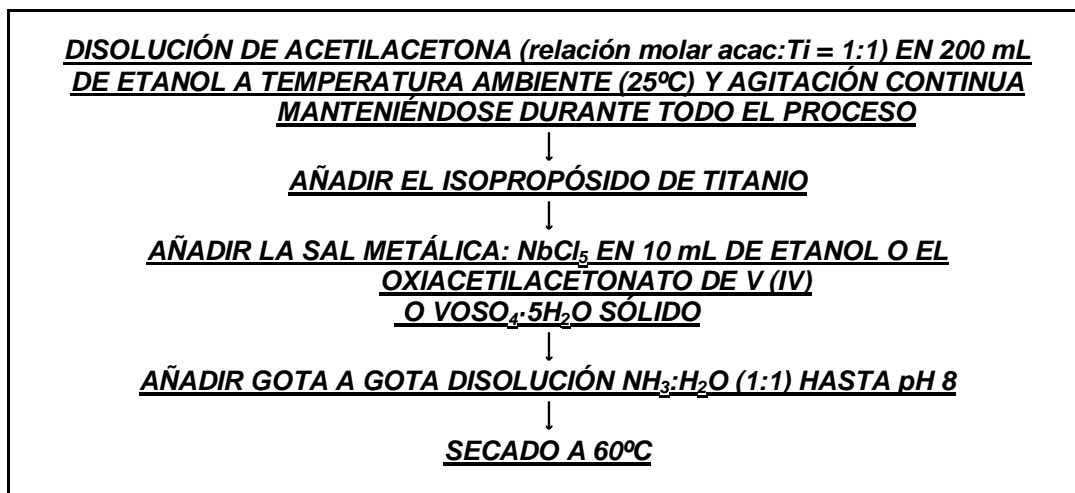
óxido de titanio, a los que se les ha introducido vanadio o niobio, a fin de valorar el efecto del dopado sobre un material fotoactivo por excelencia, y por otro lado, las consecuencias que se derivan sobre esta propiedad en el vidriado elegido SG4.

4.3.1.1. Capacidad fotocatalítica de geles monofásicos de óxido de titanio dopados con vanadio o niobio.

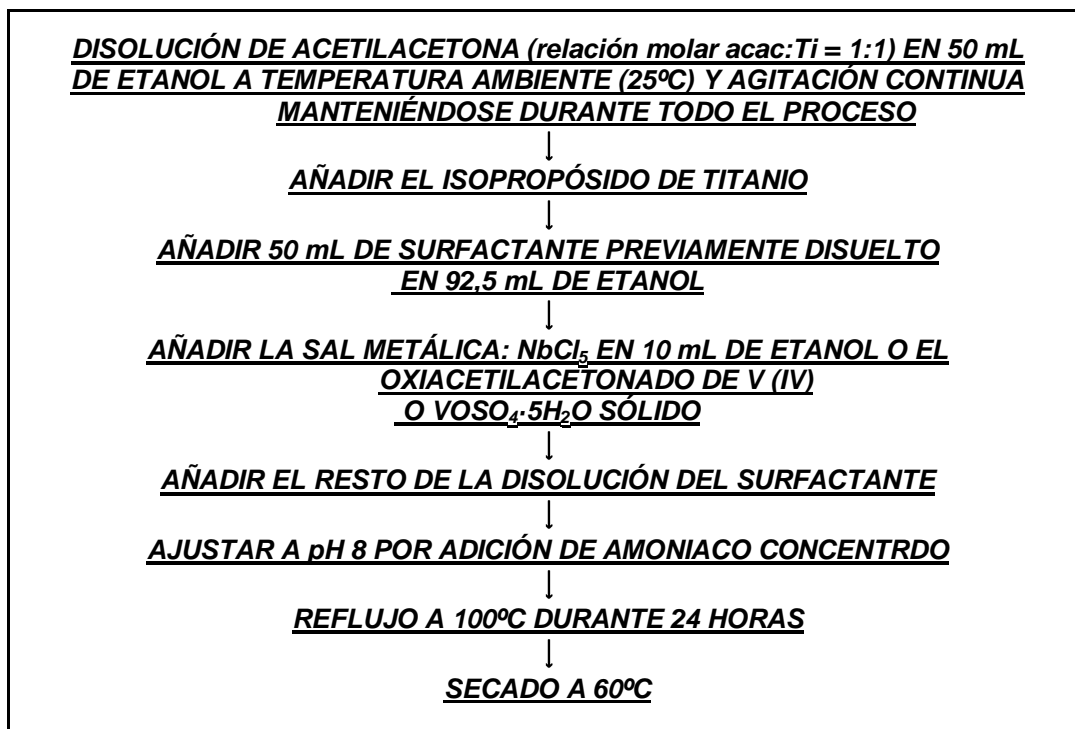
Se han preparado geles de anatasa dopados con vanadio y niobio (relación molar metal:titanio = 1:32), mediante los procedimientos de gel monofásico y gel polifásico por desestabilización con amoníaco como referencia (20). En la Figura 4.20 se presentan los diagramas de flujo utilizados en cada caso. Los precursores utilizados, todos de calidad para análisis fueron suministrados por *Aldrich*, también se indican en los diagramas de flujo. En la preparación de los geles polifásicos, el pH de la disolución antes de la desestabilización amoniacal fue 6. Tras la desestabilización amoniacal, la muestra no dopada precipitó de color amarillo, la muestra dopada con vanadio produjo un gel verde y la dopada con niobio una disolución naranja estable. En la preparación de los geles monofásicos se utilizaron adiciones al 5% en peso de un surfactante catiónico HDTA (*cloruro de hexadeciltrimetilamonio*) y de uno aniónico SDS (*sodiododecilosulfato*). Se obtuvieron disoluciones estables a pH 8 de color naranja en las muestras no dopada y la dopada con niobio. La muestra dopada con vanadio resultó amarilla. Las fotografías con lupa binocular (x50) de los xerogeles obtenidos se presentan en la Figura 4.21 y en la Figura 4.22, aparecen las muestras obtenidas tras el tratamiento de estabilización y de eliminación de orgánicos a 400°C/1h. Se aprecia en ambas como los primeros presentan, en todos los casos, un color salmón y aspecto monolítico. Los geles polifásicos, muestran un aspecto más monolítico que los monofásicos que evidencian la presencia de polvos blancos correspondientes a los surfactantes, los cuales no se han integrado en la estructura.

Figura 4.20. Diagramas de flujo utilizados en cada caso para 10 g. de producto final.

(a) gel polifásico



(b) gel monofásico



4. Discusión y resultados

Figura 4.21. Fotografías con lupa binocular (x50) de los xerogeles obtenidos.











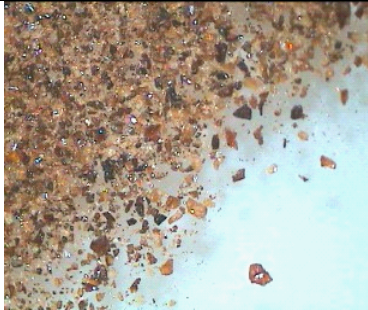
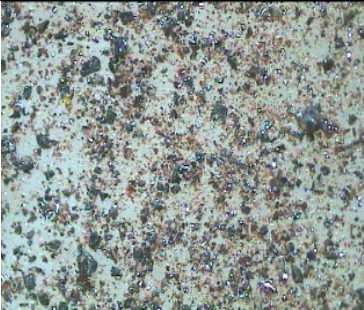
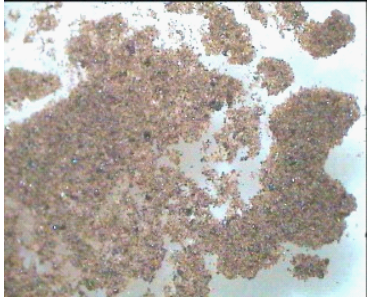
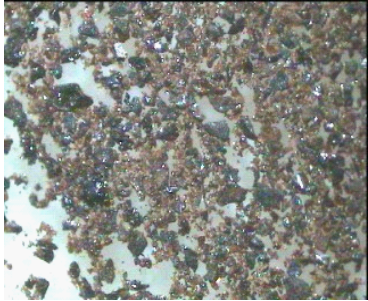
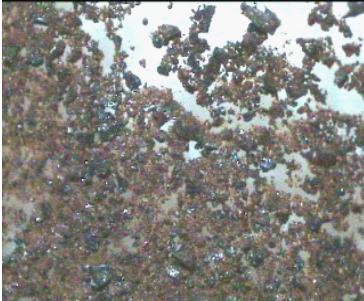
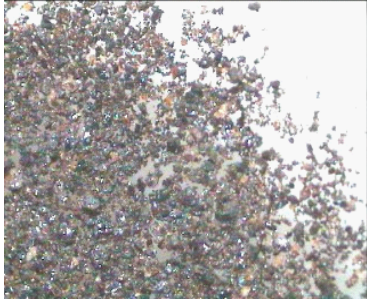
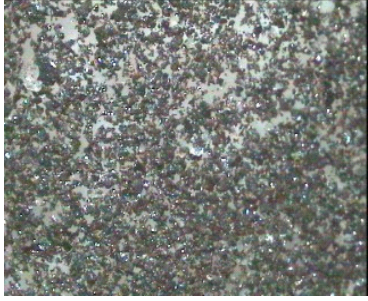
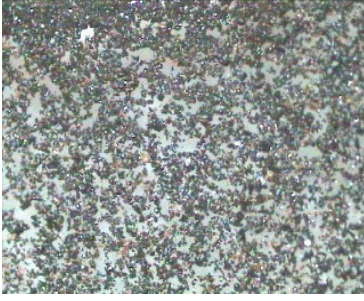
MUESTRAS NO DOPADAS	MUESTRAS DOPADAS CON Nb	MUESTRAS DOPADAS CON V
		
Geles polifásicos		
		
Geles monofásicos con surfactante HDTA		
		
Geles monofásicos con surfactante SDS		

Figura 4.22. Fotografías con lupa binocular (x50) de los xerogeles calcinados a 400°C.

MUESTRAS NO DOPADAS	MUESTRAS DOPADAS CON Nb	MUESTRAS DOPADAS CON V
		
Geles polifásicos		
		
Geles monofásicos con surfactante HDTA		
		
Geles monofásicos con surfactante SDS		

4. Discusión y resultados

Los xerogeles son amorfos a la difracción de rayos x y, al ser estabilizados, cristalizan anatasa como fase única, o con presencia del polimorfo brookita, en algunas muestras como la monofásica con surfactante catiónico HDTA dopada con niobio (Véase Figura 4.23).

En la Figura 4.24 se presentan los espectros de UV-Vis-NIR para los xerogeles crudos y los estabilizados a 400°C. El aspecto de estos espectros es el típico para semiconductores con banda de transferencia de carga en el límite del visible. A partir de la longitud de onda umbral, se han estimado los valores de energía de banda prohibida para estos materiales, los cuales se detallan en la Tabla 4.XIV. En esta tabla se observa como los xerogeles obtenidos presentan, en todos los casos, valores de anchura de banda prohibida muy inferior a los de la anatasa de referencia. Asimismo, el dopado con vanadio disminuye el *band-gap*, por el contrario, el niobio no parece ejercer un efecto diferenciador manteniendo valores muy similares a los obtenidos por los geles no dopados.

Tabla 4.XIV. *Band-gap* de los xerogeles (eV.)

MUESTRAS	GELES POLIFÁSICOS	GELES MONOFÁSICOS CON HDTA	GELES MONOFÁSICOS CON SDS
NO DOPADAS	1,8	2,4	2,1
DOPADAS CON Nb	1,9	2,2	2,1
DOPADAS CON V	1,6	1,7	2,0

NOTA: La anatasa de referencia posee un band-gap de 3,0 eV.

Correlacionando el aspecto de los geles estabilizados a 400°C durante 1 hora (mostrados en la Figura 4.22), con sus correspondientes espectros de UV-Vis-NIR

(Véase Figura 4.24), se observa una absorción óptica significativa en todo el intervalo de longitudes de onda estudiado junto a la banda de transferencia de carga en el ultravioleta. Esta absorción generalizada se asocia con la presencia de restos de grafito en los materiales.

En la Tabla 4.XV se reflejan los datos de superficie específica BET de las muestras indicadas. Los xerogeles presentan valores muy bajos, inferiores a $1 \text{ m}^2/\text{g}$, lo que está de acuerdo con el aspecto monolítico de los mismos. En cambio, los xerogeles estabilizados presentan altos valores de la superficie específica superando los $120 \text{ m}^2/\text{g}$ salvo las muestras con vanadio que presentan valores significativamente inferiores en torno a los $35 \text{ m}^2/\text{g}$.

En los ensayos de fotodegradación, las muestras con surfactante catiónico HDTA presentan fuerte adsorción del colorante, este hecho queda patente en la Figura 4.25.a donde se presenta la fotografía de las muestras sedimentadas con el naranja II adsorbido sobre el catalizador (xerogel HDTA sin dopar), la fotodegradación elimina con el tiempo el colorante. Asimismo en la Figura 4.25.b, se presentan las curvas absorbancia-tiempo para las muestras indicadas y del ajuste de las cinéticas mediante el modelo de *Langmuir-Hinshelwood*, por el que se han obtenido los periodos de semidegradación, los cuales se detallan en la Tabla 4.XVI.

4. Discusión y resultados

Figura 4.23. Difracción de rayos x de las muestras estabilizadas a 400°C:
(a) polifásica sin dopar; (b) monofásica HDTA sin dopar; (c) monofásica HDTA dopada con Nb; (d) monofásica HDTA dopada con V.

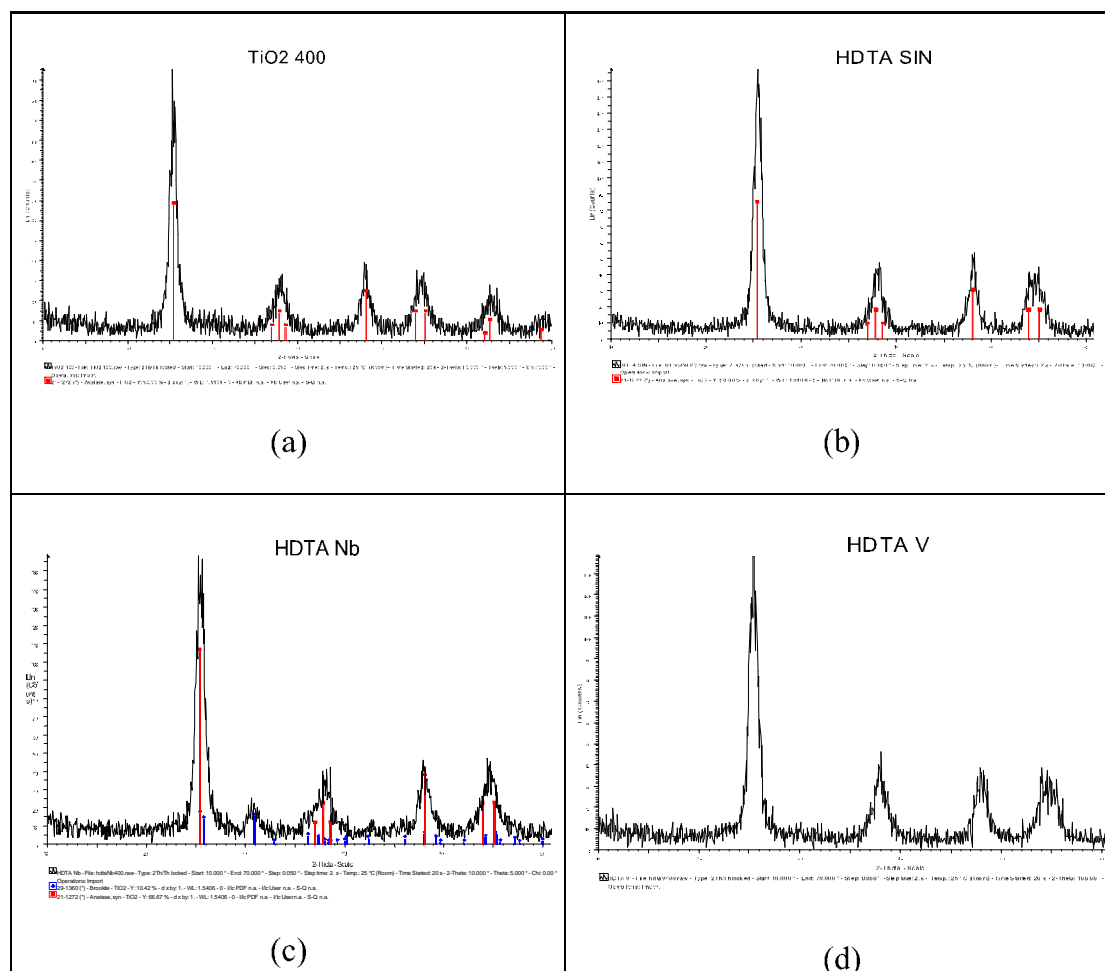
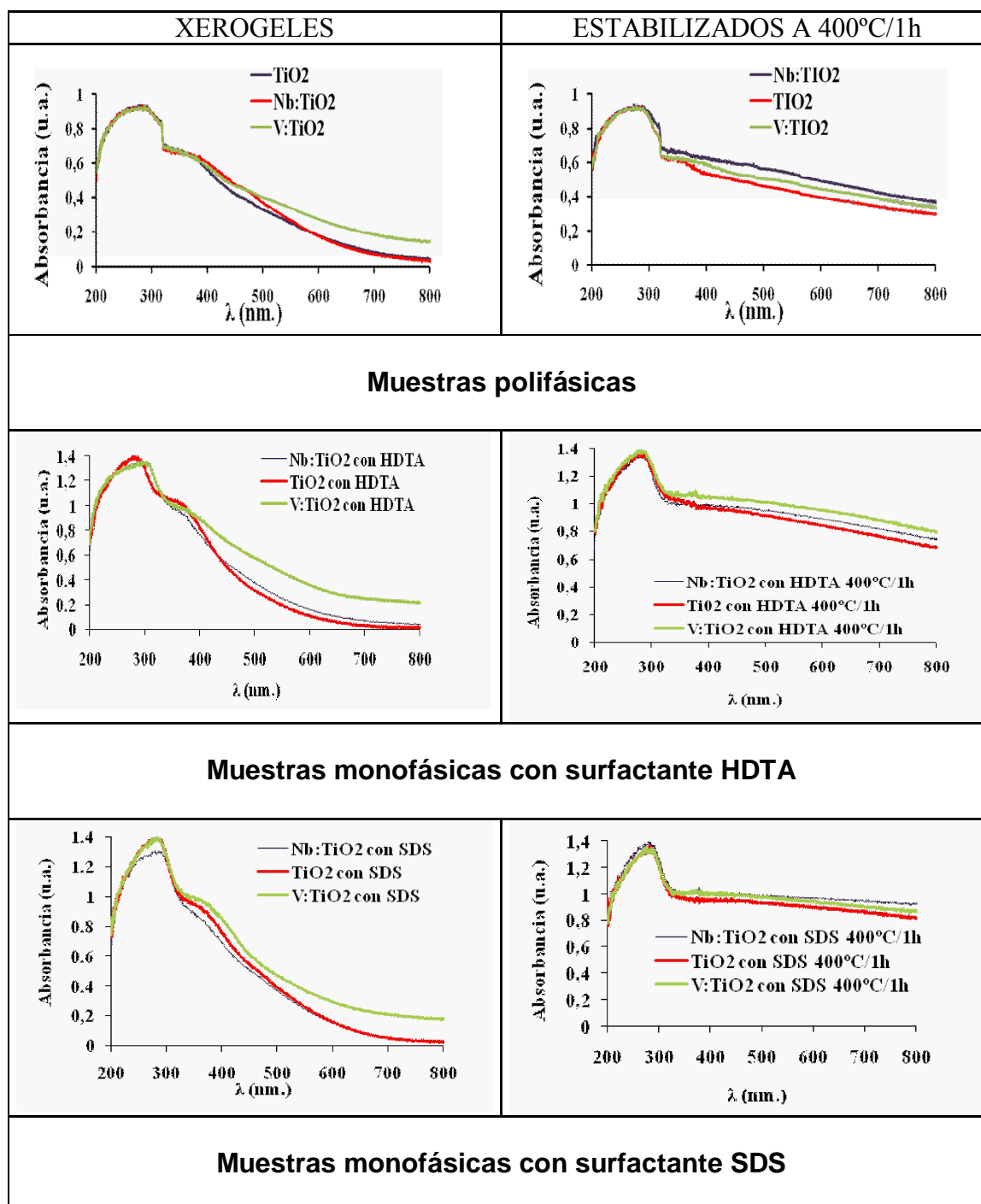


Tabla 4.XV. Superficie específica BET de las muestras indicadas (m^2/g).

MUESTRAS	SURFACTANTE	TRATAMIENTO TÉRMICO	BET (m^2/g).
no dopada	HDTA	xerogel	0,83 (2)
no dopada	HDTA	400°C	126,7 (3)
dopada con V	SDS	xerogel	0,51 (2)
dopada con V	SDS	400°C	35,2 (2)
dopada con Nb	SDS	400°C	120,1 (6)

Figura 4.24. Espectros UV-Vis-NIR de los xerogeles crudos y estabilizados a 400°C

4. Discusión y resultados

Figura 4.25. (a) Fotografía de las muestras sedimentadas en las que el naranja II se encuentra adsorbido sobre el catalizador (xerogel con HDTA no dopado);
(b) curvas absorbancia-tiempo para las muestras indicadas.

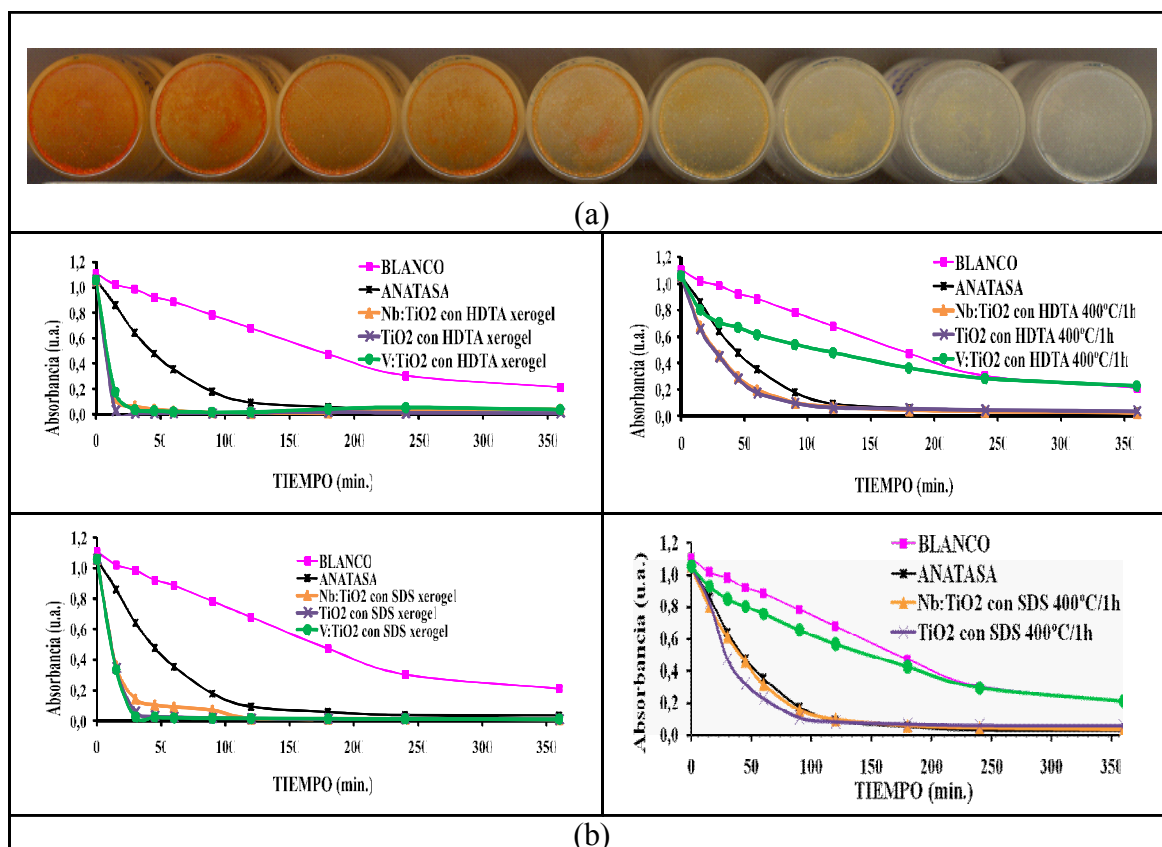


Tabla 4.XVI. Periodo de semivida $t_{1/2}$ (min) en ensayo sobre naranja II
(A = adsorción sobre el fotocatalizador).

	<i>cinética de Langmuir-Hinshelwood</i>					
	XEROGELES			ESTABILIZADOS A 400°C/1h		
	Sin dopar	con Nb	con V	Sin dopar	con Nb	con V
Anatasa ref.	42	-	-	-	-	-
con HDTA	A	A	A	32	34	160
con SDS	17	19	17	35	42	166

Figura 4.26. Micrografías SEM y TEM de muestras significativas (ver siguientes)

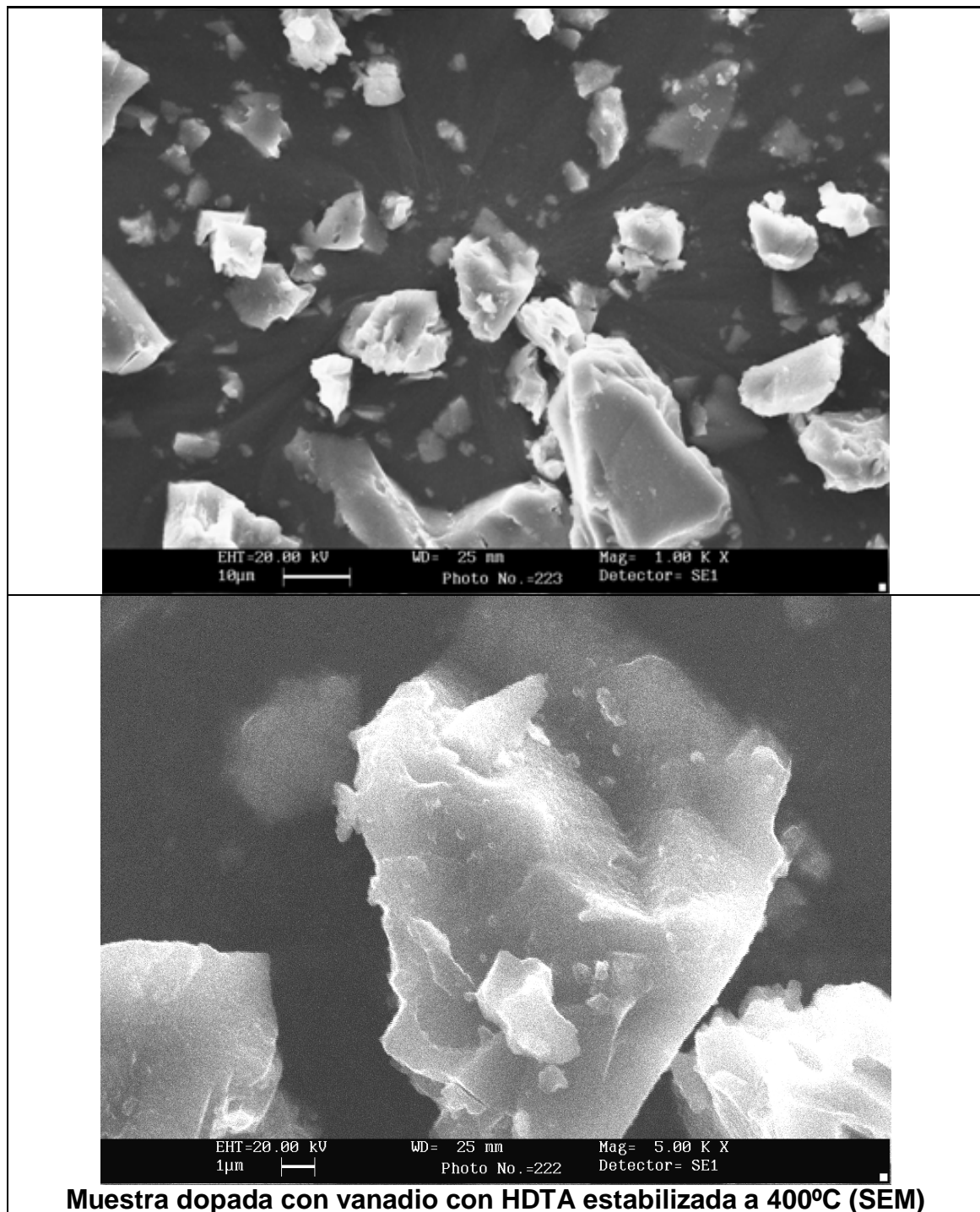


Figura 4.26 (continuación). Micrografías SEM y TEM de muestras significativas.

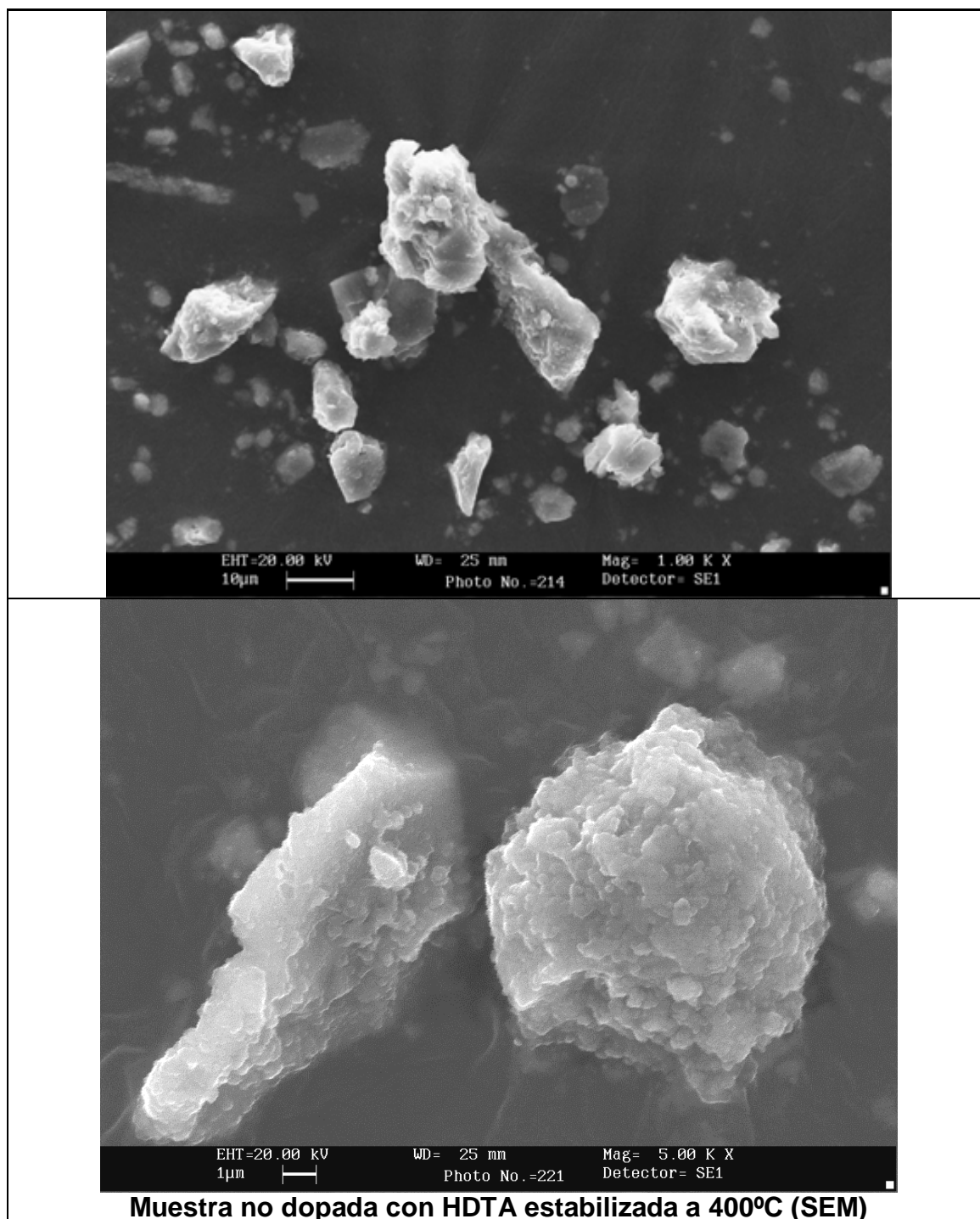
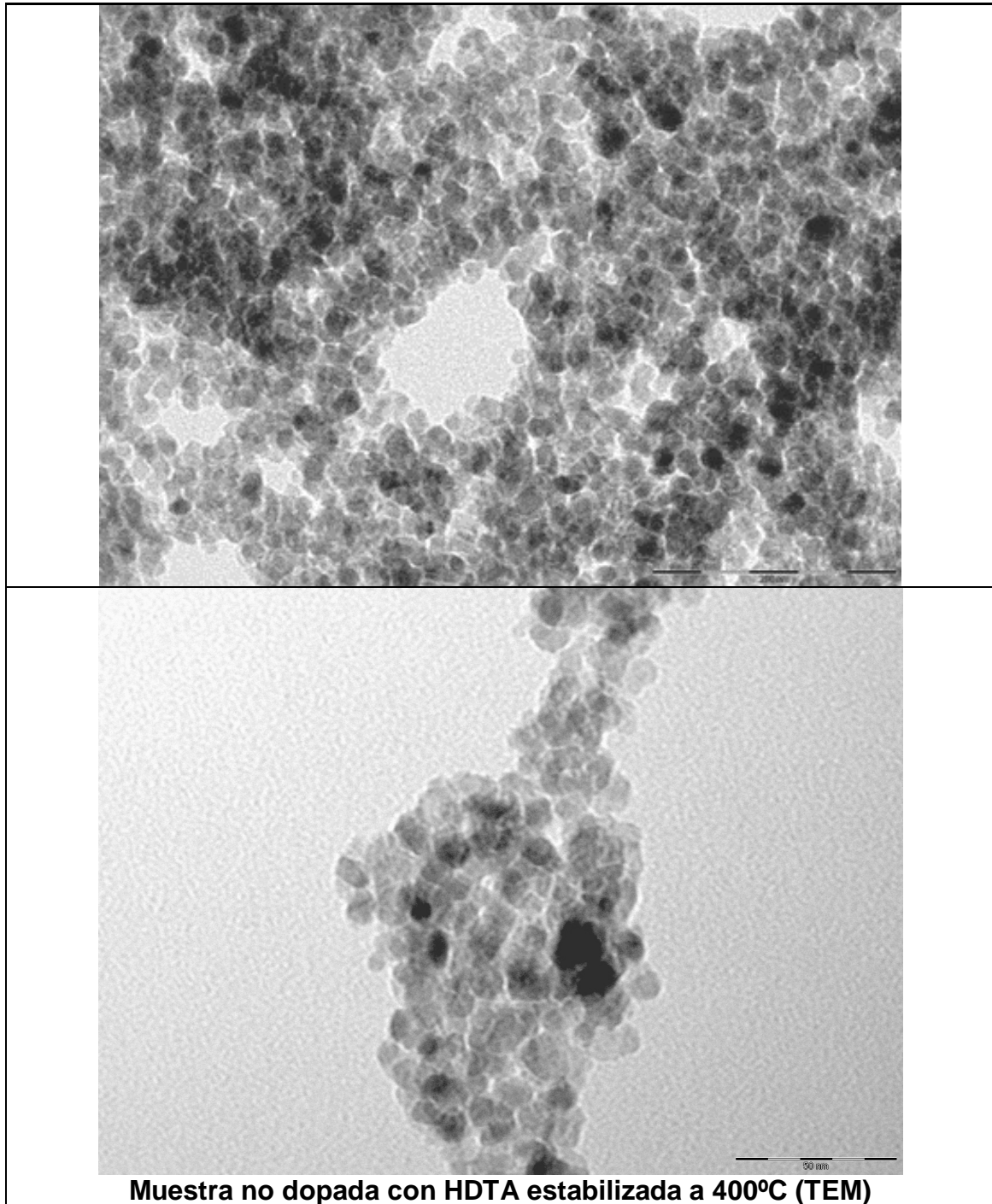


Figura 4.26 (continuación). Micrografías SEM y TEM de muestras significativas.



4. Discusión y resultados

A partir de los datos de la Tabla 4.XVI y también de las curvas de fotodegradación de las muestras comparadas con la anatasa en polvo de referencia, se evidencia que salvo los xerogeles dopados con vanadio calcinados a 400°C, todas las muestras presentan altas capacidades fotocatalíticas sobre el colorante, destacando en este sentido aquellos que han sido tratados con el surfactante aniónico SDS, los cuales presentan periodos de semivida en torno a los 17 minutos (en el caso del dopado con niobio, se producen compuestos de degradación coloreados que inducen el aumento de absorbancia tras ser eliminado todo el naranja II, véase Figura 4.25b). Los xerogeles estabilizados sin dopar, o con niobio, presentan valores inferiores a la anatasa de referencia pero más altos que los xerogeles. En cambio, éstos últimos cuando se estabilizan y dopan con vanadio presentan baja capacidad fotodegradativa, con valores de periodo de semivida que superan los 160 minutos.

En la Figura 4.26, se presentan las micrografías SEM y TEM de las muestras más significativas. En el caso del vanadio, las muestras aparecen monolíticas, lo que está de acuerdo con su baja superficie específica, asimismo esta microestructura se asocia con un *band-gap* muy bajo en los xerogeles (inferior a 2 eV, véase Tabla 4.XIV) y, en consecuencia, con su incapacidad fotocatalítica. En cambio, en el caso de los materiales monofásicos no dopados o dopados con niobio, se aprecia una combinación mayoritaria de macroagregados con otros de tamaño menor, que analizados en TEM, presentan una microestructura nanoestructurada de nanopartículas de anatasa de diámetro medio en torno a 15 nm (Véase Figura 4.26). Esta microestructura nanoestructurada se asocia con un *band-gap* relativamente alto de los xerogeles (siempre mayor de 2 eV) y a una alta capacidad fotocatalítica.

4.3.1.2. Capacidad fotocatalítica del vidriado sol-gel SG4 dopado con vanadio o niobio.

En la literatura, se han estudiado vidrios fosfato con contenidos inusualmente altos de vanadio de interesantes propiedades eléctricas (17). Se observó que del 75 al 85% en peso del vanadio puede reaccionar con varios metafosfatos (Ba, Pb, Li, Na, Cd, V y K) y generar vidrios de buena calidad y reproducibles. La resistencia eléctrica de estos vidrios depende de forma particular de su historia térmica por debajo del punto de *liquidus* y por encima del punto de transición vítrea. Cuando los vidrios son tratados térmicamente y se producen desvitrificaciones en los mismos, se produce un brusco cambio en su resistividad. Por ejemplo, para un vidrio conteniendo metafosfato de potasio, la resistividad se reduce de 10^3 a 10 Ohm-cm. Asimismo, la introducción de Nb_2O_5 y V_2O_5 como dopantes, se ha analizado en el campo de la deposición de películas finas de vidrios para la producción de sistemas microelectrónicos híbridos con propiedades de oscilación, amplificación, memoria o corte (26). En cuanto a fotocátalisis, se ha estudiado la influencia del contenido de vanadio en matrices de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, concluyéndose que las bajas concentraciones de vanadio favorecen esta propiedad (19). Los óxidos de hierro, niobio o vanadio exhiben cambios de resistencia eléctrica cuando son calentados por *efecto Joule* al ser sometidos a una diferencia de potencial eléctrico entre dos electrodos. El cambio de resistencia se debe a un aumento discontinuo de la resistividad en un factor de 10^3 a 10^5 . La conductividad en ausencia de voltaje supone la activación prácticamente de un aislante, pero bajo la acción de éste, la energía de banda prohibida es similar a la de un semiconductor intrínseco. Los vidrios se prepararon por mezcla de 87% Nb_2O_5 y 13% V_2O_5 en peso que fueron pre-sinterizados a 1300°C durante 3 horas y pulverizados posteriormente. A estos polvos, se añadieron un 20% de vidrio en frita y fueron mezclados con un vehículo orgánico para producir una tinta aplicable por serigrafía sobre un sustrato de alúmina. Las deposiciones serigráficas se calcinaron a 750°C durante 15 minutos en aire.

4. Discusión y resultados

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se prepararon modificaciones del vidriado SG4 dopadas con niobio, o vanadio, a fin de modificar las propiedades eléctricas del material y por tanto, alterar la energía de banda prohibida del mismo. En el primer caso, se trabajó con el 3% en peso tanto de Nb_2O_5 como de V_2O_5 . En ambos casos, se recurrió a la metodología de obtención de geles polifásicos empleada para los vidriados multicomponente (véase Figura 4.14) con la salvedad de la introducción de los precursores de niobio y vanadio como paso previo a la adición del TEOS. Estos precursores fueron NbCl_5 y $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ respectivamente, ambos suministrados por Aldrich de calidad para análisis.

Tabla 4.XVII. Comparación de los dopados con Nb y V y resultados cinéticos en disolución de naranja II $0,6 \cdot 10^{-4}$ M y pH = 7,4

MUESTRAS	ADITIVO	Eg (eV)	Cinética <i>Langmuir-Hinshelwood</i>	
			$t_{1/2}$ (min.)	R^2
Anatasa	-----	3.0	42	0.991
SG4	-----	3.8	77	0.995
SG4V	3% óxido de vanadio	3.2	84	0.993
SG4 Nb	3% óxido de niobio	3.8	152	0.997
Blanco	-----	-----	151	0.993

En las Figuras 4.27 y 4.28 se comparan los vidriados SG4 y los dopados con el 3% de Nb_2O_5 (SG4Nb) y el 3% de V_2O_5 (SG4V). Desde el punto de vista de la generación del material, se observa en la Figura 4.27 como el vidrio dopado con niobio se mantiene vítreo, obteniéndose un difractograma similar al del SG4, el dopado con vanadio no vitrifica completamente y se detectan picos de difracción que pueden asociarse con cierta probabilidad a óxidos $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ y V_6O_{13} . Asimismo, en la Figura 4.28, la evolución de los botones de fusión indica problemas de desgasificación a 900°C el dopado de vanadio y fusión con baja tensión superficial ya a partir de 1000°C para este mismo vidriado. Sin embargo, la vitrificación de la muestra con niobio es la de un vidriado blanco opaco que mejora el comportamiento de SG4.

Desde la perspectiva de la capacidad fotoquímica de los vidriados, el niobio no modifica el *band-gap* de SG4, en cambio el vanadio lo disminuye de forma significativa. A pesar de ello, el vanadio mantiene los niveles de fotoactividad de SG4, mientras que el dopado con niobio le induce una pérdida de la actividad fotoquímica. Dado que en la literatura (17) las propiedades eléctricas de los vidrios dopados con vanadio presentan cambios en el caso de altas concentraciones de vanadio se prepararon muestras con contenido en vanadio creciente hasta el 20% en peso. El rango de las muestras fue de 3, 5, 12 y 20 % en peso de V_2O_5 .

Figura 4.27. Comparación de SG4 y dopados con 3% de Nb_2O_5 (SG4Nb) y el 3% de V_2O_5 (SG4V).

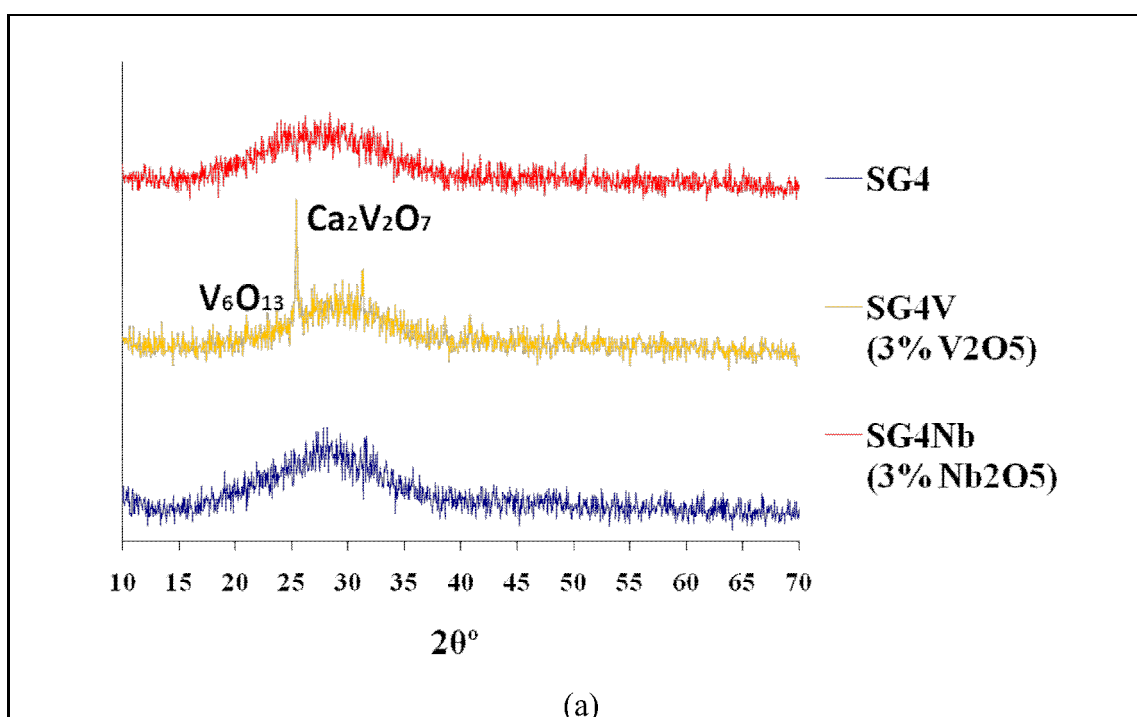


Figura 4.27 (continuación). Comparación de SG4 y dopados con 3% de Nb_2O_5 (SG4Nb) y el 3% de V_2O_5 (SG4V).

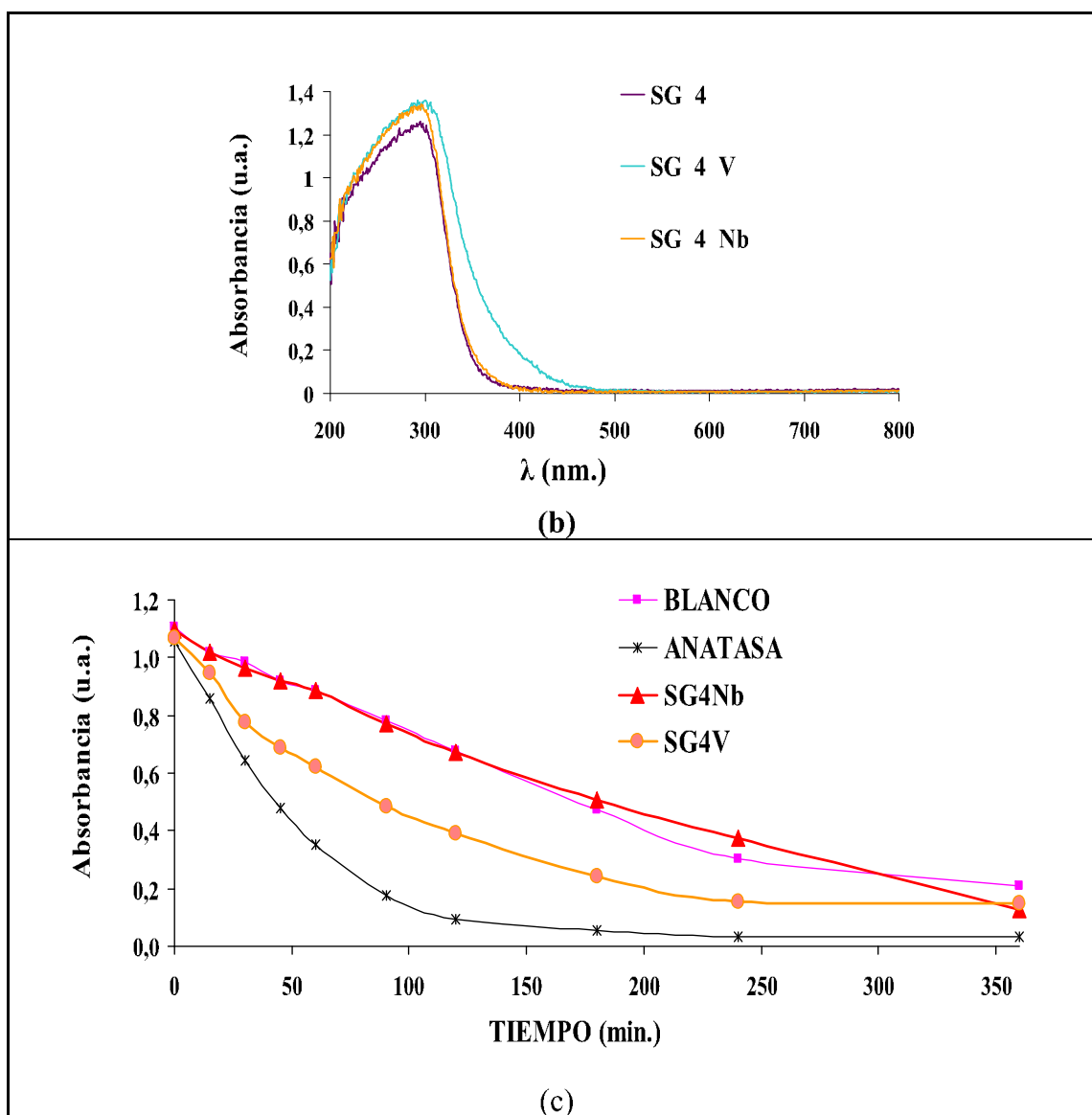









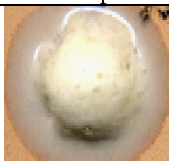

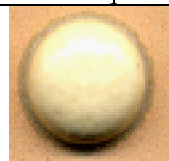



Figura 4.28. Evolución de los botones de fusión con la temperatura de los materiales estabilizados a 600°C.

TEMP. MAX.	SG4 Cálcico-aluminoso	SG4V óxido de vanadio 5% en peso	SG4Nb óxido de niobio 3% en peso
900°C			
1000°C			
1100°C			

Los botones de fusión preparados y cocidos a 1000°C para las composiciones con contenido creciente de vanadio (véase Figura 4.29), muestran una tonalidad amarillenta a partir de la muestra con el 5% en peso de vanadio, llegando a alcanzar un color marrón en la del 20% y una vitrificación poco resuelta. La fusibilidad disminuye con la aumento de vanadio en la muestra, presentando un mejor comportamiento en la muestra con el 3%, si bien en las muestras con el 5 y 12%, se conserva en gran medida las características del vidriado SG4.

Figura 4.29. Evolución de los botones de fusión con la temperatura de los vidriados dopados con cantidades crecientes de V.

TEMP. MAX	SG4V			
	óxido de vanadio 3% en peso	óxido de vanadio 5% en peso	óxido de vanadio 12% en peso	óxido de vanadio 20% en peso
1000°C				

La difracción de rayos x de estos vidriados presenta la desvitrificación de las fases de $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ y V_6O_{13} comentadas anteriormente. La intensidad de estas cristalizaciones tiende a aumentar ligeramente con el contenido en vanadio, como se puede apreciar en la Figura 4.30.b, aunque en el caso de la muestra con el 5% se observan ciertas anomalías a este respecto.

En la Figura 4.30.a, se muestran los espectros de UV-Vis-NIR, en los que se evidencia la ancha banda asociada a la transferencia de carga centrada en torno a los 300 nm del vidriado SG4. La adición de vanadio induce el crecimiento de otra banda de transferencia de carga que crece hacia el visible al aumentar la cantidad de vanadio presente en la muestra. Como resultado de esto, los valores de *band-gap* del material disminuyen de forma significativa al introducir más vanadio, tal y como se muestra en la Tabla 4.XVIII.

En la Figura 4.30.c se presenta el estudio fotoquímico de degradación en la disolución de naranja II. La muestra del 3% presenta un valor anormalmente alto, el periodo de vida media disminuye de forma brusca en la muestra del 5% para aumentar posteriormente con la presencia de vanadio. Esta anomalía, como se comentó anteriormente, también se observó en la evolución de los difractogramas de rayos x y en el *band-gap*; la muestra del 5% presenta la mejor vitrificación, menor cristalización de toda la serie y un valor de energía de banda prohibida extremadamente bajo (este parámetro cambia de forma similar a la actividad fotoquímica).

En definitiva, el dopado con niobio no induce modificaciones significativas en el *band-gap* de SG4 y pierde la capacidad fotoquímica, en cambio, el vanadio produce una fuerte disminución de este parámetro y una sustancial mejora en la fotoactividad en la muestra del 5% de adición, asociada a una adecuada vitrificación de la misma.

Tabla 4.XVIII. Características de las muestras del vidriado SG4 modificadas con óxido de vanadio y resultados del ensayo de fotodegradación sobre naranja II.

MUESTRAS	Eg (eV)	Cinética <i>Langmuir-Hinshelwood</i>	
		$t_{1/2}$ (min.)	R^2
anatasa (polvos ref.)	3.0	42	0.991
SG4	3,8	77	0.995
3 % V_2O_5 en peso	3.2	84	0.995
5 % V_2O_5 en peso	2,2	55	0.997
12 % V_2O_5 en peso	2,5	70	0.998
20 % V_2O_5 en peso	2,0	82	0.997
blanco	-----	151	0.993

Figura 4.30. (a) Espectro de UV-Vis-NIR para las muestras con vanadio; (b) Difracción de rayos x, (c) ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas.

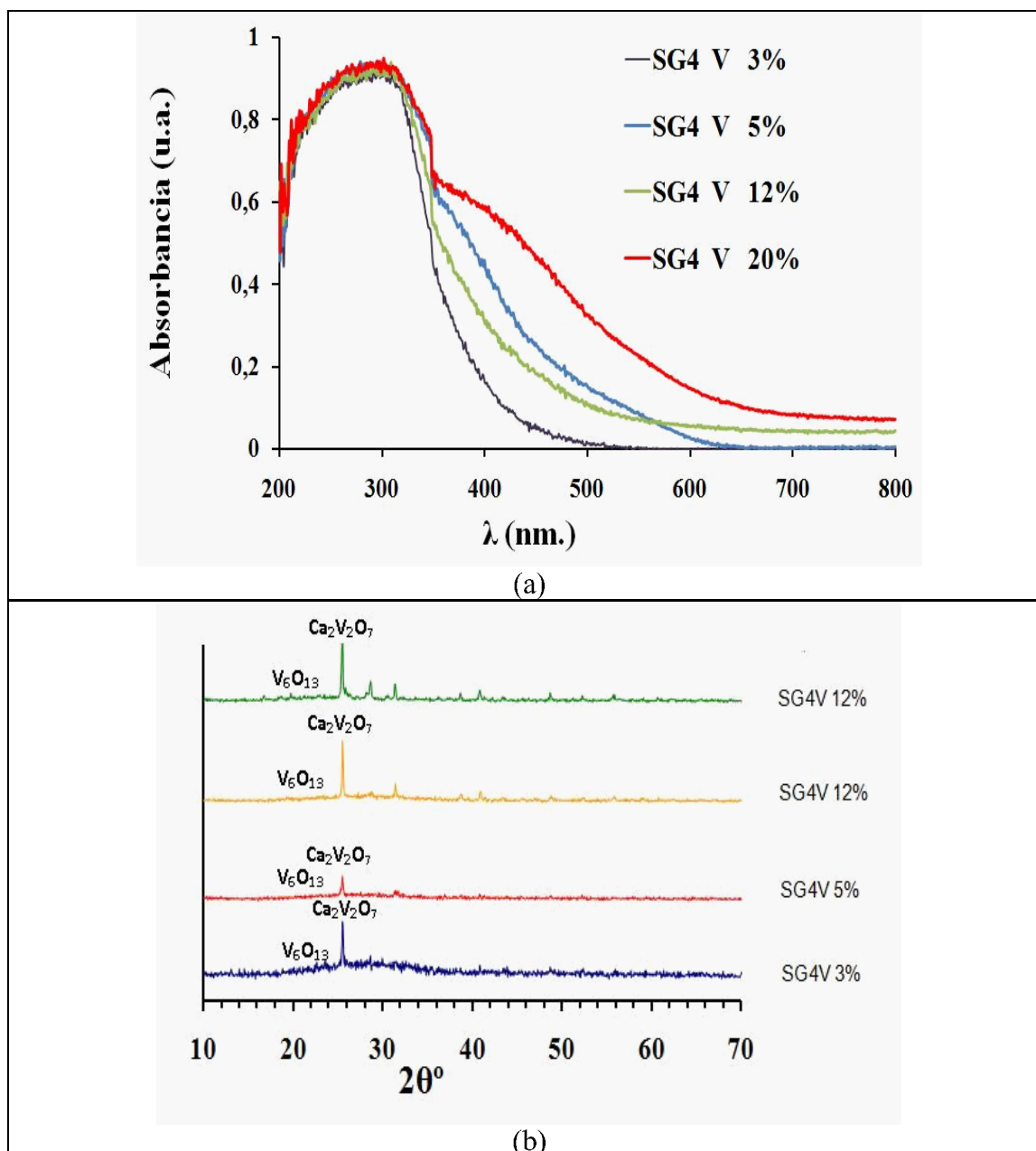
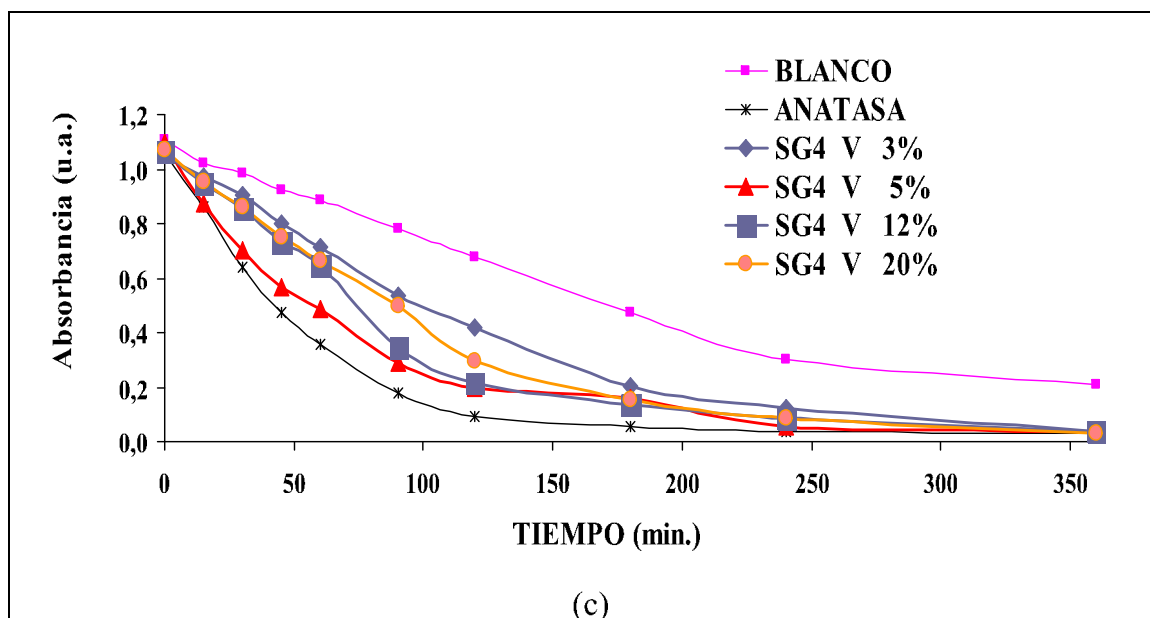


Figura 4.30 (continuación). (c) ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas.



4.3.2. Efecto del dopado con estaño y antimonio.

El sistema $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ ha sido estudiado ampliamente en la literatura como semiconductor. El dopado de casiterita con antimonio y la segregación en la superficie en función de diferentes técnicas de síntesis utilizadas ha sido estudiado por *Szczuko y col.* (27) que ponen de manifiesto que la entrada de antimonio en el retículo de la casiterita es más efectiva si éste se añade en vías de coprecipitación durante o simultáneamente a la formación del ácido estannico. La temperatura de calcinación de los coprecipitados o geles juega también un papel importante en la distribución del antimonio. Cuanto más baja es la temperatura, más pequeño es el cristalito y menor la incorporación de antimonio en la red de SnO_2 . Existe, por último, una correlación

4. Discusión y resultados

directa entre la cantidad de dopa en disolución sólida alcanzada y las propiedades morfológicas y eléctricas desarrolladas.

Burgard y col. (28), estudiaron la generación de películas transparentes y conductoras a partir de nanopartículas de SnO_2 dopado con antimonio, redispersables. Estas nanopartículas contenían entre el 0.1 y el 10% molar de este dopante. Las partículas primarias tenían 5 nm de diámetro y se prepararon a partir de SnCl_4 y SbCl_3 en disolución a través de una reacción de crecimiento. La agregación de las partículas se evita por la introducción de ácidos aminocarbónicos que modifican *in situ* la superficie de las partículas. El efecto estabilizador de la modificación superficial se mantiene después de un tratamiento hidrotermal de cristalización (150°C y 10 bar de presión). Las partículas nanocristalinas resultantes son perfectamente redispersables en suspensiones acuosas a pH 11 hasta un contenido en sólidos del 40%. Estas dispersiones acuosas pueden ser utilizadas para preparar películas conductoras sobre un vidrio por *spin-coating*. Después del tratamiento de densificación del vidrio (1 hora a 550°C) se obtienen películas transparentes de 220 nm de espesor. Para contenidos en antimonio entre el 4 y el 5%, se obtiene un mínimo de la resistividad del material y la transparencia de la película en el intervalo visible contra el aire es del 90%. *Enzo y col.* (29) obtienen vidrios semiconductores a partir de geles en el sistema $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$. Los xerogeles amorfos preparados por ruta sol-gel, poseen la composición química correspondiente a vidriados semiconductores de la industria de los aislantes para alto voltaje (70% SiO_2 ; 9% Al_2O_3 ; 4,5% $(\text{K}, \text{Na})_2\text{O}$; 9% CaO ; 7,5% ZnO y 33% $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5$, siendo la relación $\text{Sn/Sb} = 97/3$). El tratamiento térmico inicial del xerogel separa la fase de SnO_2 de la matriz vítrea. Los cristales de esta fase se encuentran homogéneamente dispersos en la matriz y exhiben un tamaño entre 500-800 Å, lo que se traduce en un tamaño más reducido que el de los cristales que se obtienen por preparaciones convencionales. La inestabilidad química del material sobre 1100°C se

investiga y se discute en términos de las reacciones redox en las que intervienen especies de estaño y antimonio.

El desarrollo de los llamados edificios inteligentes ha modificado el sentido estético de las fachadas para desarrollar funcionalidades específicas. En este sentido se demandan paneles de vidrio de alta reflectividad pero que no deslumbren desde el exterior y que protejan a los ocupantes de la radiación solar y su sobrecalentamiento asociado (actuando a modo de pantallas solares). En este sentido, se ha utilizado el sistema $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ en diferentes patentes (30) que desarrollan substratos vítreos recubiertos con películas de alta reflectividad y propiedades fotocatalíticas basadas en óxidos de estaño (eventualmente dopados con antimonio y/o fluoruros) y recubrimiento de óxido de titanio con capacidad fotocatalítica. Estos materiales tienen su aplicación en el campo de paneles de vidrio para revestimiento de fachadas de edificios y también en la industria del automóvil. El óxido de estaño (SnO_2) se utiliza ampliamente dopado con antimonio (relación molar Sb/Sn entre 0.01 y 0.21) para propósitos de pantalla solar.

Por último, *Guanghai y col.* (31) describen la obtención de diferentes morfologías de nanopartículas de Sb_2O_3 (nanovarillas, fibras, nanocinturones o nanotubos). La forma se controla mediante el ajuste de la concentración y la adición del surfactante CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio).

Dadas las interesantes propiedades para estos sistemas, a continuación se discuten las consecuencias que se derivan en la capacidad fotodegradativa del vidriado SG4 tras la introducción de SnO_2 y Sb_2O_5 , primero de forma separada, después introducidos conjuntamente en concentraciones estequiométricas similares y por último, en concentraciones de antimonio inferiores.




4. Discusión y resultados

4.3.2.1. Efecto sobre la fotoactividad en el vidriado sol-gel SG4 al ser dopado con SnO₂.

La adición de cloruro de estaño, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en la fase de disolución de las sales componentes del vidriado SG4 (etapa previa a la de la introducción del TEOS en la mezcla), mediante la ruta de preparación para vidriados multicomponente polifásicos (véase Figura 4.14), permite obtener modificaciones del vidriado base dopados con SnO_2 . Este precursor de estaño, de calidad para análisis, fue suministrado por *Aldrich*. A fin de evaluar, y optimizar las cantidades de dopante necesarias para producir efectos significativos en la capacidad fotocatalítica del material de partida, se eligieron porcentajes crecientes en peso de SnO_2 del 0.5, 2 y 5%.

La evolución de los botones de fusión de los polvos, estabilizados a 600°C, en función del aumento en el contenido de estaño presente en las muestras se presenta en la Figura 4.31. Esta Figura indica una buena vitrificación para los geles en el tratamiento a 1000°C, asimismo se percibe un aumento de blancura y opacidad del vidrio respecto de SG4, aunque la muestra con un 2% en peso presenta desgasificaciones que la hacen desviarse del comportamiento general.

Figura 4.31. Evolución de los botones de fusión con la temperatura de los polvos SG4 modificados con estaño.

TEMP. MAX.	SG4Sn		
	óxido de estaño 0.5% en peso	óxido de estaño 2% en peso	óxido de estaño 5% en peso
1000°C			

En la Figura 4.32 se detallan las características correspondientes a las muestras del vidriado SG4 modificadas con óxido de estaño. Concretamente, en la Figura 4.32.a, se presentan los espectros UV-Vis-NIR de los polvos obtenidos; se observa como el óxido de estaño no modifica la banda de transferencia de carga del semiconductor, así como tampoco el *band-gap* del vidriado base, sólo en la muestra del 5% se aprecia una leve disminución de la anchura de la banda prohibida (véase Tabla 4.XIX). En la Figura 4.32.b, la difracción de rayos x indica una adecuada vitrificación en todos los casos sin aparición de fases cristalizadas. En la Figura 4.32.c, el ensayo de fotodegradación de naranja II, en las condiciones de trabajo consideradas, indica una capacidad fotocatalítica moderada para los diferentes porcentajes añadidos de estaño añadidos al vidriado SG4.

Los datos de la Tabla 4.XIX de ajuste del modelo cinético de *Langmuir-Hinshelwood* en fotodegradación sobre naranja II para estas muestras evidencian una capacidad fotocatalítica similar al vidriado base en las adiciones del 0.5 y 2% de óxido de estaño, pero se muestra interesante para la del 5%.

Tabla 4.XIX. Características de las muestras del vidriado SG4 modificadas con óxido de estaño y datos del modelo cinético de *Langmuir-Hinshelwood* en fotodegradación sobre naranja II.

MUESTRAS	E_g (eV)	Cinética <i>Langmuir-Hinshelwood</i>	
		$t_{1/2}$ (min.)	R^2
anatasa (polvos ref).	3.0	42	0.991
SG4	3,8	77	0.995
0,5 % SnO_2 en peso	3,8	77	0.993
2 % SnO_2 en peso	3,8	75	0.995
5 % SnO_2 en peso	3,7	58	0.996
blanco	-----	151	0.993

Figura 4.32. Características de las muestras del vidriado SG4 modificadas con óxido de estaño (a) Espectros UV-Vis-NIR de los polvos con diferentes porcentajes en peso de óxido de estaño; (b) Difracción de rayos x de las muestras preparadas en polvo; (c) Ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas.

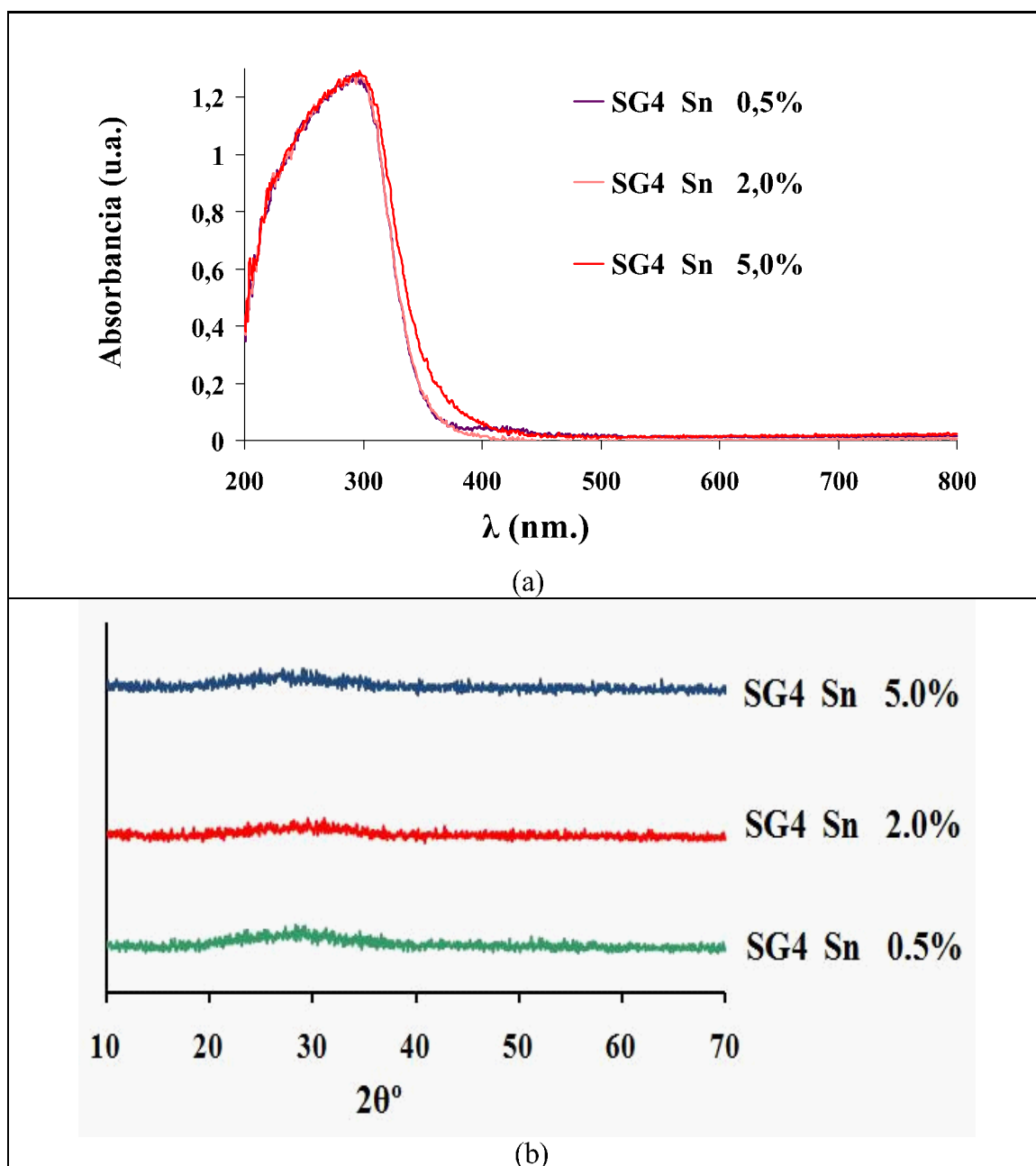
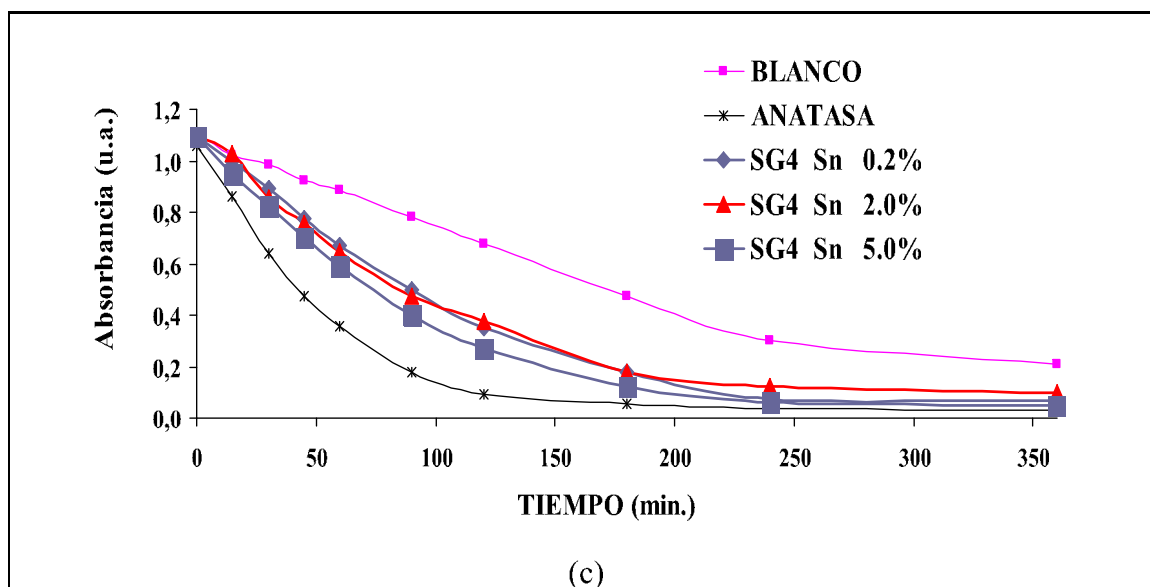


Figura 4.32 (continuación). Características de las muestras del vidriado SG4 modificadas con óxido de estaño: (c) Ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas.



4.3.2.2. Efecto sobre la fotoactividad en el vidriado sol-gel SG4 al ser dopado con Sb_2O_3 .




La adición de cloruro de antimonio $\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (suministrado por Aldrich y de calidad para análisis) de forma equivalente a la empleada en el caso del estaño, permite obtener modificaciones del vidriado base SG4 dopados con Sb_2O_3 . En este estudio, también se trabajaron los mismos porcentajes en peso, es decir, 0.5, 2 y 5% en peso de Sb_2O_3 .

Los botones de fusión de los polvos presentados en la Figura 4.33, remarcen una buena vitrificación para los geles obtenidos en el tratamiento a 1000°C , incluso en las adiciones bajas, la fusibilidad aumenta, sin embargo la adición al 5% presenta mayor

4. Discusión y resultados

refractoriedad manteniéndose el botón en semiesfera a 1000°C. Es apreciable en todos los casos, una ligera oclusión de gases en el material.

Figura 4.33. Evolución de los botones de fusión con la temperatura de los polvos de vidriado SG4 sol-gel modificado con antimonio.

TEMP. MAX.	SG4Sb		
	óxido de antimonio 0,5% en peso	óxido de antimonio 2% en peso	óxido de antimonio 5% en peso
1000°C			

En la Figura 4.34 resume las características más interesantes para las muestras del vidriado SG4 modificadas con óxido de antimonio. En la Figura 4.34.a, se presentan los espectros U.V-Vis-NIR de los polvos; se observa como el óxido de antimonio induce una banda de transferencia de carga secundaria en el material semiconductor centrada en 400 nm y de intensidad creciente al aumentar la concentración de éste, de manera que es irrelevante en las primeras adiciones y ya es significativa a partir de la adición al 5%. Respecto de SG4, la banda de transferencia principal centrada en 300 nm se desplaza hacia longitudes de onda superiores y el *band-gap* es inferior al del vidriado base. En la muestra del 5%, este parámetro es muy inferior, ya que se ha considerado la banda secundaria inducida por el dopante. En la Figura 4.34.b se presenta la difracción de rayos x que indica una adecuada vitrificación de las muestras sin aparición de fases cristalizadas. En la Figura 4.34.c, el ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas indica una capacidad fotocatalítica moderada en las muestras al situarse las curvas entre la de la anatasa de referencia y el ensayo en blanco.

Los datos de la Tabla 4.XX de ajuste del modelo cinético de *Langmuir-Hinshelwood* en fotodegradación sobre naranja II para las muestras del vidriado SG4 modificadas con óxido de antimonio, indican una capacidad fotocatalítica relativamente baja en la muestra del 0,5%. En esta línea, las adiciones más altas inducen la pérdida efectiva de la fotoactividad, con periodos de semivida superiores a las dos horas. La aparición de la segunda banda de transferencia de carga podría indicar una segregación del vidriado, la cual sólo podría atenuarse con bajos porcentajes de dopado efectivo, que favorecería la pérdida de la fotoactividad en el material.

Tabla 4.XX. Características de las muestras del vidriado SG4 modificadas con óxido de antimonio y cinética realizada en la disolución de naranja II $0,6 \cdot 10^{-4}$ M y pH 7,4

MUESTRAS	Eg (eV)	Cinética <i>Langmuir-Hinshelwood</i>	
		$t_{1/2}$ (min.)	R^2
anatasa (polvos ref.)	3.0	42	0.991
SG4	3,8	77	0.995
0,5 % Sb_2O_3 en peso	3,3	68	0.995
2 % Sb_2O_3 en peso	3,3	126	0.995
5 % Sb_2O_3 en peso	2,6	139	0.998
blanco	-----	151	0.993

Figura 4.34. Características de las muestras del vidriado SG4 modificadas con óxido de antimonio (a) Espectros UV-Vis-NIR de los polvos con diferentes porcentajes en peso de óxido de antimonio; (b) Difracción de rayos x de las muestras preparadas en polvo; (c) Ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas.

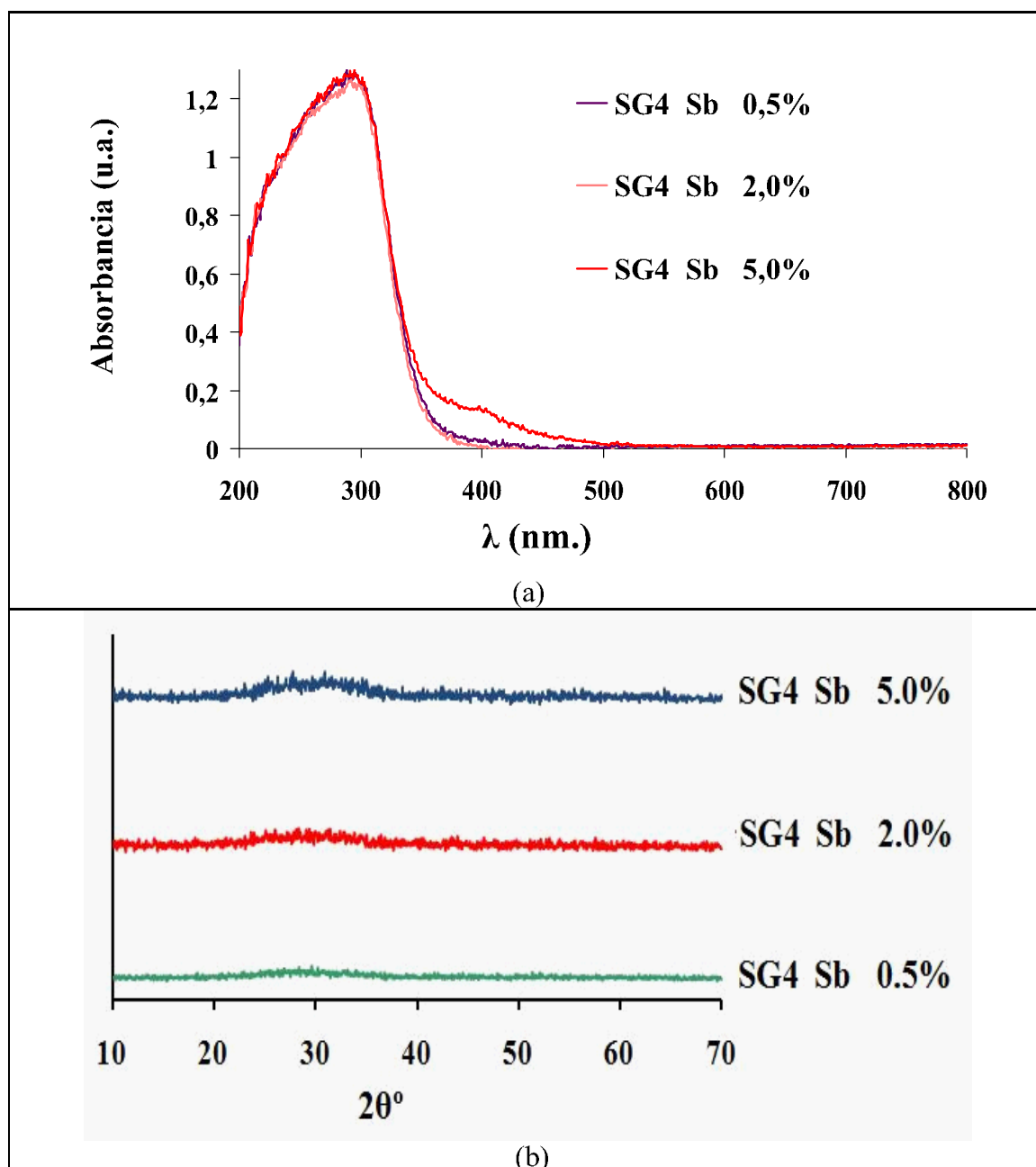
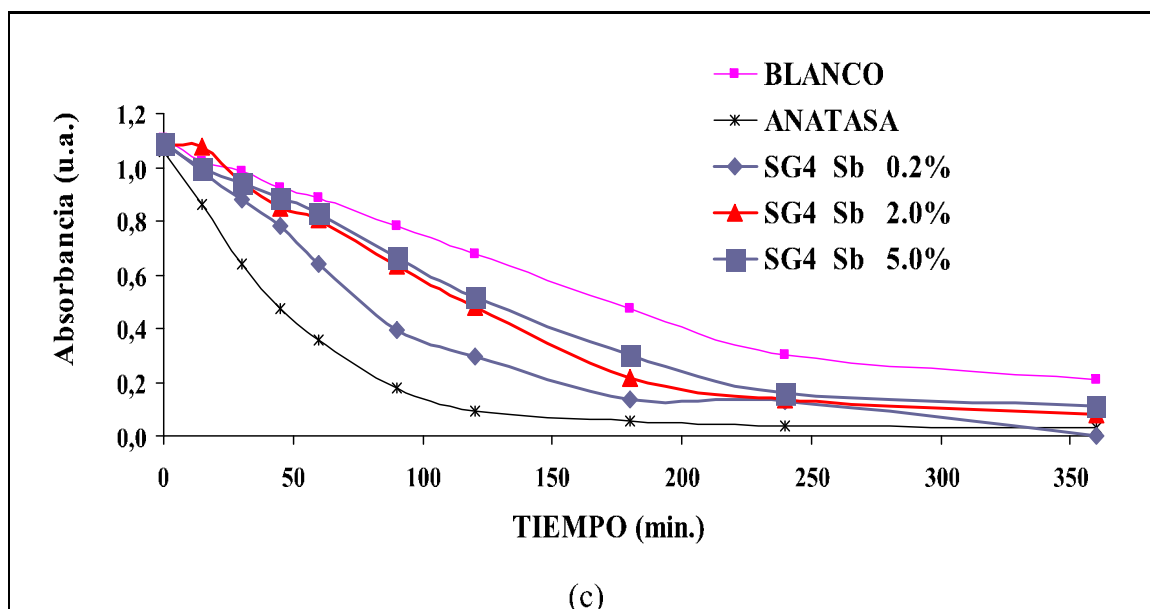


Figura 4.34. Características de las muestras del vidriado SG4 modificadas con óxido de antimonio: (c) Ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas.






4.3.2.3. Efecto sobre la fotoactividad del vidriado SG4 con la adición de $\text{SnO}_2\cdot\text{Sb}_2\text{O}_3=1:1$.

Los geles polifásicos resultantes de la adición combinada de cloruro de estaño, $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y cloruro de antimonio $\text{SbCl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al vidriado SG4, permitió preparar polvos estabilizados dopados con $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ en relación estequiométrica (1:1). Para evaluar la variación en los efectos fotocatalíticos según la cantidad presente de dopado en el nuevo vidriado, se prepararon porcentajes del 0,2, 2 y 5% en peso.

En la Figura 4.35, se observa una buena vitrificación de los geles estabilizados en el tratamiento a 1000°C , la fusibilidad disminuye con la adición. En todos los casos se observa una ligera oclusión de gases en el material.

Figura 4.35. Evolución de los botones de fusión con la temperatura de los polvos modificados con estaño y antimonio (1:1 molar) a 600°C.

TEMP. MAX.	SG4Sn:Sb		
	óxido de estaño y antimonio (1:1 molar) 0,5% en peso	óxido de estaño y antimonio (1:1 molar) 2% en peso	óxido de estaño y antimonio (1:1 molar) 5% en peso
1000°C			

En la Figura 4.36, se presentan las características de las muestras del vidriado SG4 modificadas con $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (1:1 molar). En la Figura 4.36.a, los espectros UV-Vis-NIR muestra como la presencia del $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (1:1 molar) desplaza ligeramente la banda de transferencia de carga hacia longitudes de onda superiores disminuyendo el *band-gap* del vidriado semiconductor. En la Figura 4.34.b, se presenta la difracción de rayos x de las muestras preparadas en polvo, la cual indica una adecuada vitrificación de las mismas sin aparición de fases cristalizadas. En la Figura 4.34.c, el ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas indica una capacidad fotocatalítica moderada en las muestras, dado que las curvas se sitúan la de la anatasa de referencia y el ensayo en blanco.

Los datos de la Tabla 4.XXI de ajuste del modelo cinético de *Langmuir-Hinshelwood* para la fotodegradación sobre naranja II en las muestras del vidriado SG4 modificadas con óxido de estaño y antimonio (1:1 molar), indican una capacidad fotocatalítica relativamente alta en la muestra del 0,5% (mejora el tiempo de semivida de SG4), sin embargo, adiciones sucesivas no la mejoran manteniéndose el periodo de semivida sobre el sustrato similar al de SG4, incluso aumentándolo ligeramente. La

disminución del *band-gap* con la concentración se asocia con la ligera pérdida de la fotoactividad alcanzada con bajos porcentajes de dopado efectivo.

Tabla 4.XXI. Características de las muestras del vidriado SG4 modificadas con óxido de estaño y antimonio (1:1 molar) y cinética realizada en la disolución de naranja II $0,6 \cdot 10^{-4}$ M y pH 7,4

MUESTRAS	Eg (eV)	Cinética <i>Langmuir-Hinshelwood</i>	
		$t_{1/2}$ (min.)	R^2
anatasa (polvos ref.)	3.0	42	0.991
SG4	3,8	77	0.995
0,5 % $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (1:1 molar) en peso	3.6	68	0.993
2 % $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (1:1 molar) en peso	3.6	88	0.995
5 % $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (1:1 molar) en peso	3.3	95	0.995
blanco	-----	151	0.993

Figura 4.36. Características de las muestras del vidriado SG4 modificadas con óxido de estaño y antimonio (1:1 molar) (a) Espectros UV-Vis-NIR de los polvos con diferentes porcentajes en peso de óxido de estaño y antimonio (1:1 molar); (b) Difracción de rayos x de las muestras preparadas en polvo; (c) Ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas.

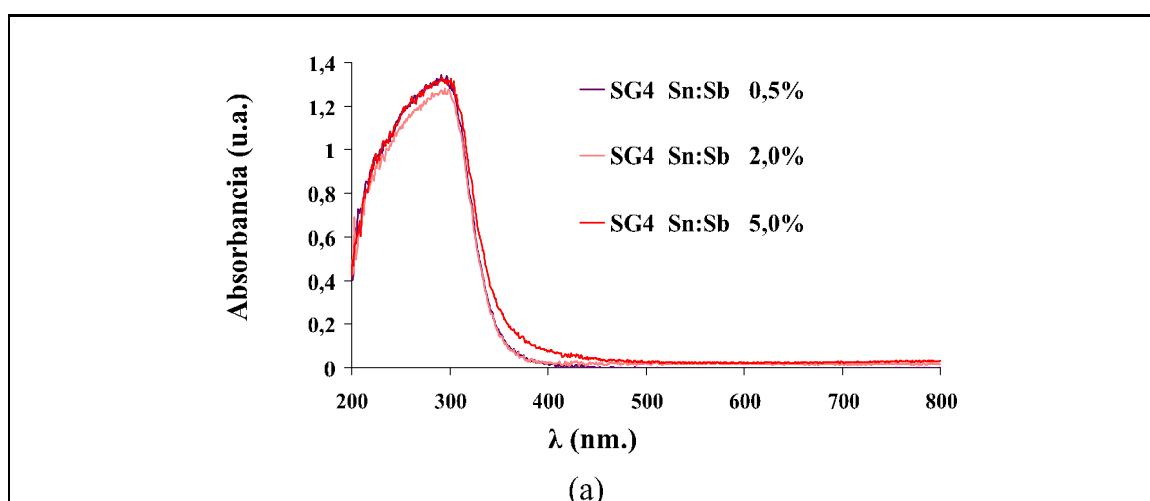
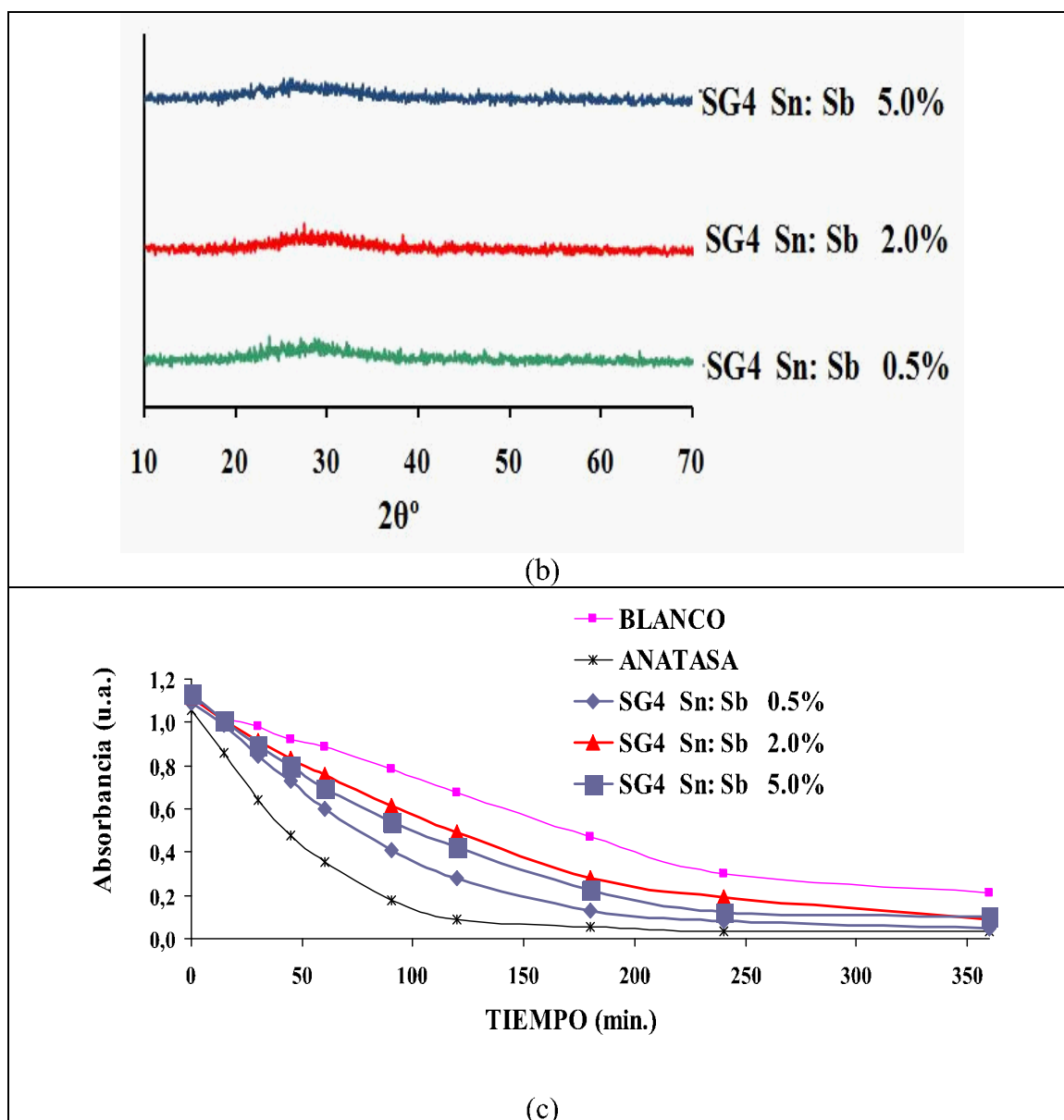





Figura 4.36 (continuación). Características de las muestras del vidriado SG4 modificadas con óxido de estaño y antimonio (1:1 molar) (b) Difracción de rayos x de las muestras preparadas en polvo; (c) Ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas



4.3.2.4. Efecto sobre la fotoactividad del vidriado SG4 de la adición de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (1:x, x=0.02, 0.04, 0.08).

La modificación en las proporciones de estaño y antimonio presentes en el vidriado SG4, permitió evaluar la fotoactividad del mismo al adicionar composiciones tipo $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ no estequiométricas, en las que el antimonio se encuentra de forma minoritaria. De este modo, se prepararon muestras al 5% en peso con $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (1:x, x=0.02, 0.04, 0.08). La evolución de los botones de fusión de los polvos estabilizados a 600°C se presenta en la Figura 4.37, se observa una buena vitrificación para los geles estabilizados en el tratamiento a 1000°C, en los que la fusibilidad es similar en los tres casos. También, en todos, se observa una ligera oclusión de gases y una coloración azulada.

Figura 4.37. Evolución de los botones de fusión con la temperatura de los polvos modificados con estaño y antimonio (1:x; x=0.02, 0.04 y 0.08 molar).

TEMP. MAX.	SG4Sn: x Sb		
	óxido de estaño y antimonio (1:0.02 molar) 5% en peso	óxido de estaño y antimonio (1:0.04 molar) 5% en peso	óxido de estaño y antimonio (1:0.08 molar) 5% en peso
1000°C			

En la Figura 4.37.a, se presentan los espectro UV-Vis-NIR de los polvos con las composiciones $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (1:x) al 5% en peso; se observa como el dopado desplaza ligeramente la banda de transferencia de carga hacia longitudes de onda superiores disminuyendo el *band-gap* del vidriado semiconductor. En la Figura 4.38.b, la difracción de rayos x señala una adecuada vitrificación de las mismas sin aparición de fases cristalizadas. En la Figura 4.38.c el ensayo de fotodegradación de naranja II en las

4. Discusión y resultados

condiciones de trabajo consideradas indica una capacidad fotocatalítica baja en las muestras al situarse las curvas entre la de la anatasa de referencia y el ensayo en blanco aunque más próximas a la segunda.

Tabla 4.XXII. Características de las muestras del vidriado SG4 modificadas con óxido de estaño y antimonio (1:x; x=0.02, 0.04 y 0.08 molar) y cinética realizada en la disolución de naranja II $0,6 \cdot 10^{-4}$ M y pH 7,4.

MUESTRAS	E_g	Cinética <i>Langmuir-Hinshelwood</i>	
		$t_{1/2}$ (min.)	R^2
anatasa (polvos ref.)	3.0	42	0.991
SG4	3,8	77	0.995
SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ (1:0.02 molar) 5% en peso	3.5	92	0.990
SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ (1:0.04 molar) 5% en peso	3.6	111	0.992
SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ (1:0.08 molar) 5% en peso	3.7	115	0.995
blanco	-----	151	0.993

Figura 4.35. (a) Espectro de UV-Vis-NIR de los polvos preparados para SG4 con SnO₂-Sb₂O₃ (1:x; x=0.02, 0.04 y 0.08 molar); (b) Difracción de rayos x; (c) Ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas.

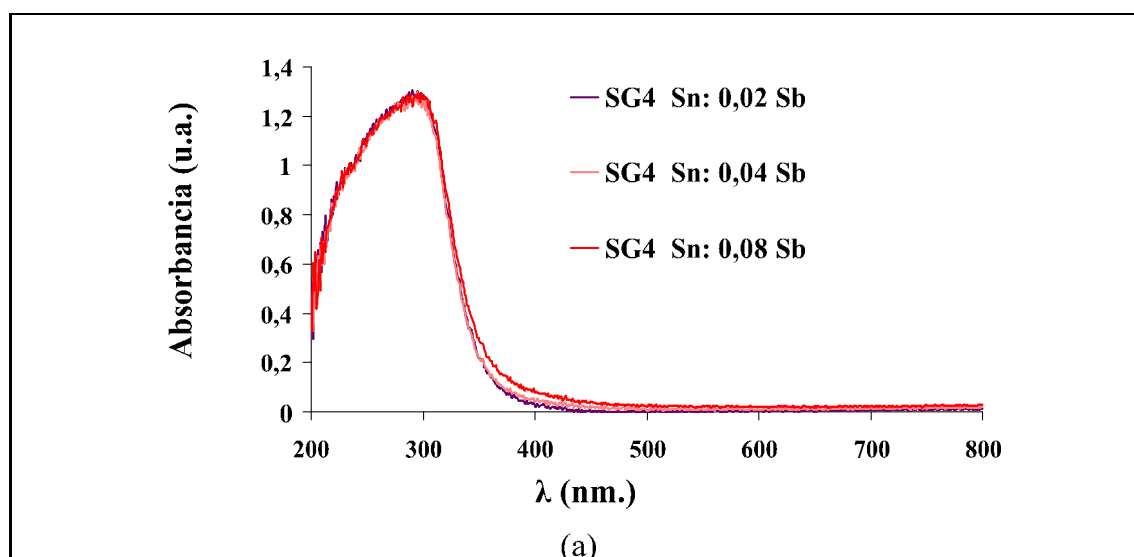
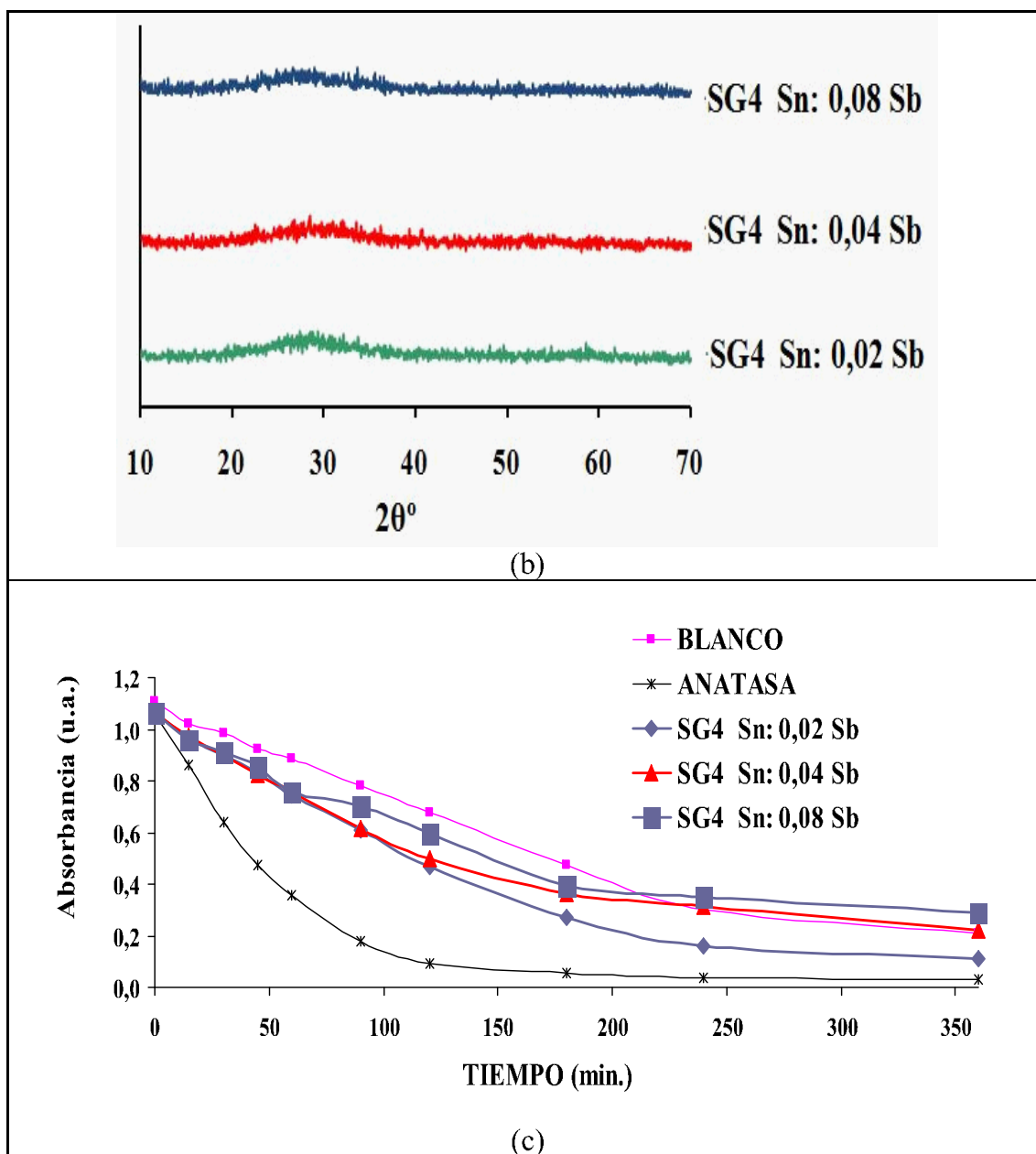


Figura 4.35 (continuación) (b) Difracción de rayos x; (c) Ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas.



4. Discusión y resultados

Los datos de la Tabla 4.XXII de ajuste del modelo cinético de *Langmuir-Hinshelwood* en fotodegradación sobre naranja II, para las muestras del vidriado SG4 modificadas con las composiciones $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (1:x) al 5% en peso, indican una capacidad fotocatalítica inferior a la de SG4 en todos los casos, y disminuye al crecer la cantidad de antimonio (x) en la composición del dopado. Como en el caso anterior, con la mezcla estequiométrica, la disminución del *band-gap* se asocia con la pérdida de la fotoactividad alcanzada con bajos porcentajes de dopado efectivo.

El color azulado en la vitrificación de los vidriados podría indicar una separación de fases en el mismo, cuyo análisis que escapa a los objetivos del presente estudio. Con el fin de facilitar la maduración del vidriado, se procedió a una segunda etapa adicional de estabilización realizada sobre los vidriados polifásicos anteriores, sometiéndolos a un ciclo adicional de 600°C durante otra hora. Terminado el proceso, se realizaron las medidas de *band-gap* así como los ensayos de fotodegradación sobre naranja II que se presentan en la Tabla 4.XXIII observándose sólo pequeños cambios en los periodos de semivida, aunque se aprecia la misma tendencia de comportamiento si se compara con los polvos estabilizados a 600°C sólo 1 hora.

Tabla 4.XXIII. Características de las muestras del vidriado SG4 modificadas con óxido de estaño y antimonio (1:x; x=0.02, 0.04 y 0.08 molar) y cinética realizada en la disolución de naranja II $0,6 \cdot 10^{-4}$ M y pH 7,4 tras una segunda hora de estabilización a 600°C

MUESTRAS	E_g	Cinética <i>Langmuir-Hinshelwood</i>	
		$t_{1/2}$ (min.)	R^2
anatasa (polvos ref.)	3.0	42	0.991
SG4	3,8	77	0.995
$\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (1:0.02 molar) 5% en peso	3.5	110	0.991
$\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (1:0.04 molar) 5% en peso	3.6	124	0.994
$\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (1:0.08 molar) 5% en peso	3.7	125	0.991
blanco	-----	151	0.993

4.4. ADICIÓN DE AGENTES DE DESVITRIFICACIÓN AL VIDRIADO SG4.

Una alternativa para modificar las propiedades eléctricas, mecánicas y fotocatalíticas de un vidrio puede ser la inducción de cristalización en su seno al ser tratado térmicamente (desvitrificación). En este sentido, elementos muy comunes en el vidrio que presentan potenciales iónicos altos, como titanio, circonio, estaño o aluminio, presentarán una cierta tendencia a formar unidades estructurales MO_n dada su acidez relativa, y saldrán por tanto del retículo vítreo, dando lugar a la cristalización de nanocristales en el seno de la red vítrea. Ejemplos de ello se encuentran habitualmente en vidriados cerámicos: así el cinc cristaliza willemita o gahnita; el titanio, rutilo, anatasa y esfena; el circonio, circona y silicato de circonio (circón); el estaño, casiterita y esfena de estaño; y el aluminio, corindón, gahnita, anortita, gehlenita, espodumena o celsiana. El calcio, también desvitrifica en determinadas condiciones un amplio grupo de fases cristalinas como wollastonita, dióxido, scheelita o powelita (32, 33, 34).

En este apartado, se describe el estudio de la capacidad fotocatalítica de modificaciones del vidriado SG4 por adición en la formulación de uno de los iones de desvitrificación anteriormente aludidos y se han estudiado los polvos vítreos, así como también los esmaltes cocidos sobre un substrato cerámico que desvitrifican la fase analizada.

4.4.1. Fotoactividad del vidriado sol-gel modificado con agentes de desvitrificación.

El vidriado SG4 se modificó a fin de obtener nuevos polvos polifásicos por medio de la introducción en la formulación de óxidos de agentes de desvitrificación a partir los siguientes precursores suministrados por Panreac S.A.:

4. Discusión y resultados

a) 3% ZrO_2 : con acetato de circonio $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ inductor de la desvitrificación de circona y/o silicato de circonio. El estudio con adiciones crecientes de este modificador se presenta en el apartado 4.5.1.1.

b) 10% de Al_2O_3 : con nitrato de aluminio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ inductor de la desvitrificación de anortita, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

c) 3% de MoO_3 : con molibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ inductor de la cristalización de powelita, CaMoO_4 .

d) 10% ZnO : con nitrato de cinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ inductor de la cristalización de gahnita, ZnAl_2O_4 .


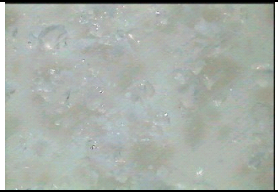



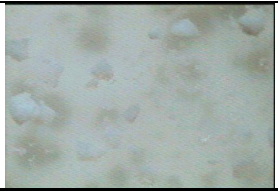


e) 3% de TiO_2 : con isopropóxido de titanio $(\text{C}_12\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti})$ inductor de la cristalización de titanita o esfena, CaTiSiO_5 , que fue estudiada a parte de las anteriores y se discute en el apartado 4.5.1.2.

Las muestras se prepararon según los procesados para vidriados multicomponente presentados en las Figuras 4.13 y 4.14, realizando las adiciones de estos nuevos reactivos antes de introducir el tetraetilortosilicato en la mezcla.

En la Figura 4.36 se muestran las fotografías obtenidas en lupa binocular de los polvos monofásicos y polifásicos obtenidos donde destaca la tonalidad blanca y el elevado grado de homogeneidad de los mismos. En las Figuras 4.37 y 4.38, aparecen los botones de fusión observándose como la introducción de estos aditivos en la

formulación aumenta la opacidad y blancura del vidriado SG4. Entre los diferentes aditivos, la menor fusibilidad tiene lugar para la adición de óxido de circonio o alúmina. En todas las muestras se aprecia un elevado grado de desgasificación. En la Figura 4.39, se presentan las deposiciones mediante patín de la barbotina de los xerogeles monofásicos y polifásicos cocidos en ciclo de monoporosa, evidenciándose en las mismas una adecuada cubrición en el caso de las adiciones de óxido de circonio y de óxido de molibdeno, para las adiciones de cinc y aluminio el vidriado es menos fusible en este ciclo de cocción. La dificultad para generar deposiciones homogéneas del vidriado descartó para el estudio fotoquímico subsiguiente a las muestras modificadas con cinc y aluminio.

Figura 4.36. Fotografía obtenida en lupa binocular (x50) de los polvos

SG4a óxido de circonio 3% en peso	SG4b óxido de aluminio 5% en peso	SG4c óxido de molibdeno 3% en peso	SG4d óxido de cinc 10% en peso
			
xerogeles monofásicos			
			
xerogeles polifásicos			

4. Discusión y resultados

Figura 4.37. Evolución de los botones de fusión con la temperatura de xerogeles monofásicos estabilizados a 600°C.













TEMP. MAX.	SG4a óxido de circonio 3% en peso	SG4b óxido de aluminio 5% en peso	SG4c óxido de molibdeno 3% en peso	SG4d óxido de cinc 10% en peso
900°C				
1000°C				
1100°C				

Figura 4.38. Evolución de los botones de fusión con la temperatura de los geles polifásicos estabilizados a 600°C.













TEMP. MAX.	SG4a óxido de circonio 3% en peso	SG4b óxido de aluminio 5% en peso	SG4c óxido de molibdeno 3% en peso	SG4d óxido de cinc 10% en peso
900°C				
1000°C				
1100°C				

Figura 4.39. Deposiciones mediante patín de barbotina de los xerogeles monofásicos y polifásicos cocidos en ciclo de monoporosa.



En la Figura 4.40 se detallan las características de las muestras del vidriado SG4 modificado con los agentes de desvitrificación discutidos anteriormente. En la Figura 4.40.a, los espectros UV-Vis-NIR indican que todas las muestras presentan posiciones de la banda de transferencia similares, salvo el vidriado modificado con molibdato amónico SG4c, que presenta una banda adicional de menor intensidad cuya longitud umbral hace que su *band-gap* sea inferior.

En la Figura 4.40.b se presenta la difracción de rayos x de las muestras preparadas en polvo que indican una adecuada vitrificación de las mismas sin aparición de fases cristalizadas, salvo en SG4c donde aparece powelita (fase P). En la Figura

4. Discusión y resultados

4.40.c, el ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas evidencia que la capacidad fotocatalítica es inferior a la de la anatasa de referencia y similar, o inferior al vidriado SG4, según se indica en los valores de la Tabla 4.XXIV donde se registran los valores de semivida obtenidos por ajuste de la curva de fotodegradación según el modelo *Langmuir-Hinshelwood* (recuérdese que no se realizó para cinc y aluminio por la dificultad para generar deposiciones homogéneas en ambos).

Tabla 4.XXIV. *Band-gap* de las muestras del vidriado SG4 modificadas con agentes de desvitrificación y resultados cinéticos en naranja II.

MUESTRAS	ADITIVOS	E _g (eV)	Cinética <i>Langmuir-Hinshelwood</i>	
			t _{1/2} (min.)	R ²
anatasa	-----	3.0	42	0.991
SG4		3,8	77	0.995
SG4a	3% óxido de circonio	3.8	105	0.995
SG4c	3% óxido de molibdeno	3.2	76	0.997
Blanco	-----	-----	151	0.993

Por tanto, como se ha comentado anteriormente, debido a que los vidriados de cinc y aluminio no permitieron obtener deposiciones sobre baldosa debido a su baja fusibilidad en los ciclos de cocción ensayados, no se estudió la capacidad fotocatalítica de los mismos. Entre los que sí permitieron obtener vidriados fusibles, como fueron los de molibdeno y circonio, se intentó optimizar las cantidades añadidas del segundo aditivo en el estudio que aparece posteriormente, dado que al obtenerse fase powelita en el vidriado SG4 modificado con molibdeno, se asocia las variaciones en E_g y de actividad fotocatalítica a la aparición de esta fase.

Figura 4.40. Características de las muestras del vidriado SG4 modificadas con agentes de desvitrificación: (a) Espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras indicadas (b) Difracción de rayos X de las muestras preparadas en polvo (P = powelita, CaMoO_4); (c) Ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas.

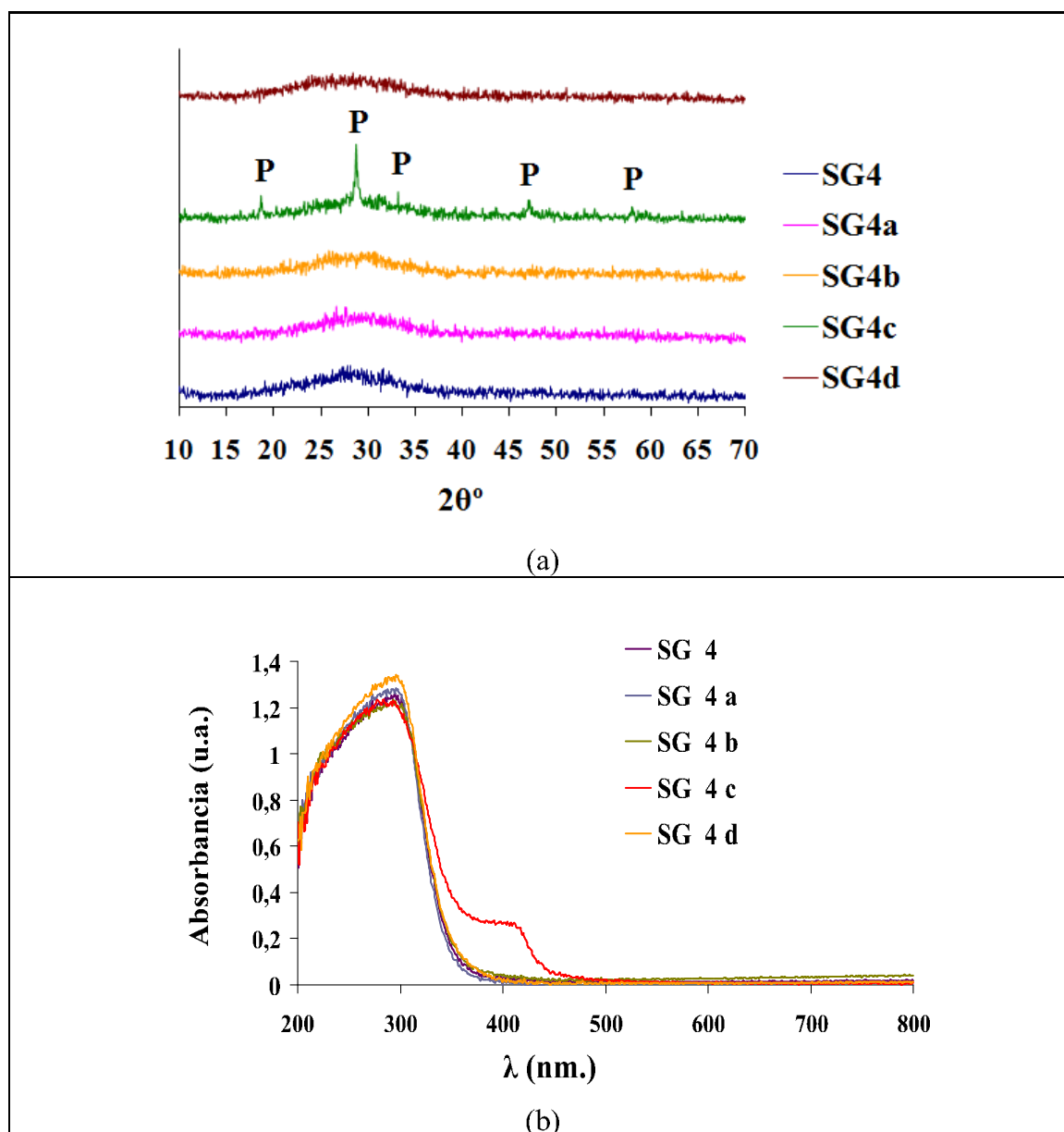
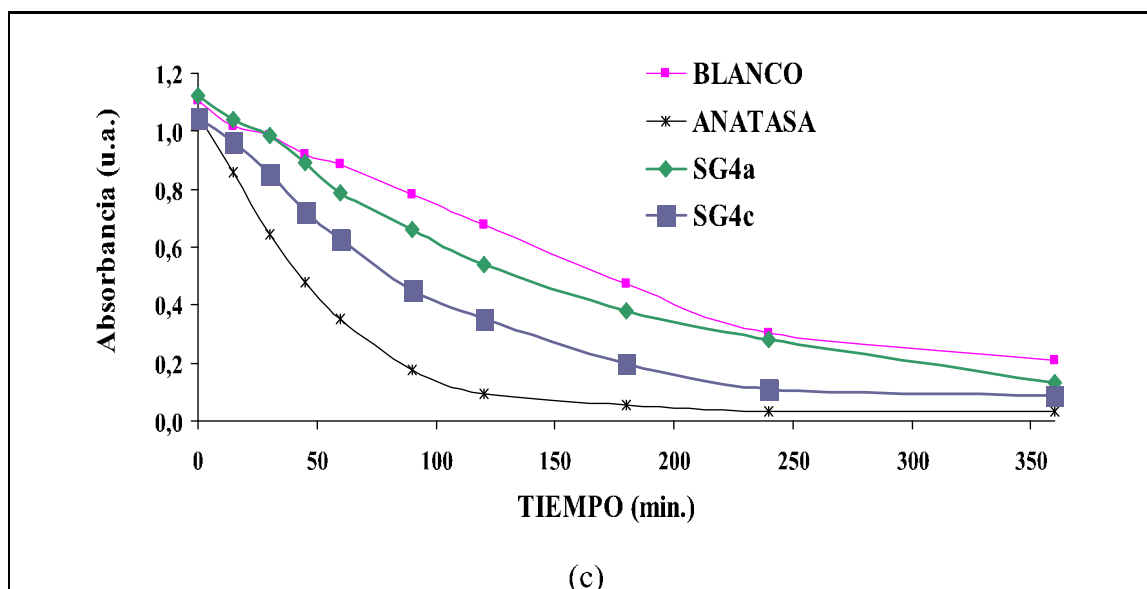


Figura 4.40 (continuación). Características de las muestras del vidriado SG4 modificadas con agentes de desvitrificación: (c) Ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas



4.4.1.1. Modificación de SG4 con cantidades crecientes de ZrO_2 .

A partir de los resultados obtenidos por el vidriado multicomponente polifásico con el 3% en peso de ZrO_2 (obtenido por la ruta que se describe en la Figura 4.14), se prepararon cuatro muestras del vidriado SG4 modificado con diferentes porcentajes en peso de óxido de circonio a fin de obtener un valor óptimo de concentración que permita obtener los mejores resultados fotocatalíticos. Para ello, se estudió el rango de composición formado por muestras con el 3, 5, 12 y 20% en peso de ZrO_2 .

Los botones de fusión preparados (véase Figura 4.41) muestran una mayor dificultad de vitrificación de los polvos a medida que se incrementa el contenido de óxido de circonio en las muestras. Los botones correspondientes a la introducción de un

20% en peso de este aditivo, permanecen prácticamente inalterados bajo el tratamiento térmico, incluso a 1100°C, situación que no se repite en el resto de casos. Destaca el buen comportamiento mostrado en la del 3% para todas las temperaturas evaluadas, presentando la semiesfera en torno a 1000°C. Este hecho no ocurre con las muestras con el 5 y el 12%, donde el elevado contenido en circonio, provoca una excesiva matización en los dos ciclos de cocción más bajos y fusión parcial a partir de 1100°C.

En la Figura 4.42 aparecen los aspectos más relevantes que permiten caracterizar a las muestras. En la Figura 4.42.a se presentan los espectro UV-Vis-NIR de los polvos, se observa como las muestras presentan posiciones de la banda de transferencia de carga similares, salvo en los vidriados modificados con las adiciones altas de ZrO_2 (12 y 20%), ya que en éstos aparece una banda adicional de menor intensidad cuya longitud umbral hace que su *band-gap* sea inferior. Esta banda adicional se asocia a óxido de circonio que probablemente no se ha integrado en la red.

En la Figura 4.42.b, la difracción de rayos x indica una adecuada vitrificación de las muestras sin aparición de fases cristalizadas, sin embargo el halo de difracción vítrea centrado en $27^\circ 2\theta$ típica de un vidriado silíceo se desplaza en adiciones más altas a $30^\circ 2\theta$ que se asocia con pre-cristalización de circonita tetragonal (35). En la Figura 4.40.c, el ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas indica una capacidad fotocatalítica inferior a la anatasa de referencia, no obstante la adición del 5% mejora a la del vidriado SG4, como señalan los valores de la Tabla 4.XXV donde se reseñan los tiempos de semivida obtenidos por ajuste de la curva de fotodegradación según el modelo *Langmuir-Hinshelwood*. A partir del conocimiento de estos valores, queda patente que la banda adicional asociada a pre-cristalizaciones de circonita induce una pérdida de fotoactividad en el material.

4. Discusión y resultados

Figura 4.41. Evolución de los botones de fusión con la temperatura de los polvos modificados con óxido de circonio.






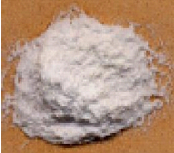





TEMP. MAX.	SG4a			
	óxido de circonio 3% en peso	óxido de circonio 5% en peso	óxido de circonio 12% en peso	óxido de circonio 20% en peso
900°C				
1000°C				
1100°C				

Tabla 4.XXV. Características de las muestras del vidriado SG4 modificadas con óxido de circonio y cinética realizada sobre naranja II $0,6 \cdot 10^{-4}$ M y pH 7,4

MUESTRAS	Eg (eV)	Cinética <i>Langmuir-Hinshelwood</i>	
		$t_{1/2}$ (min.)	R^2
anatasa (polvos)	3,0	42	0.991
SG4	3,8	77	0.995
3 % ZrO ₂ en peso	3,8	105	0.994
5 % ZrO ₂ en peso	3,7	60	0.991
12 % ZrO ₂ en peso	2,8	85	0.993
20 % ZrO ₂ en peso	2,7	92	0.991
Blanco	-----	151	0.993

Figura 4.42. Características de las muestras del vidriado SG4 modificadas con adición creciente de ZrO_2 (muestras SG4a): (a) Espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras indicadas (b) Difracción de rayos X en polvo de las muestras preparadas, (c) Ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas.

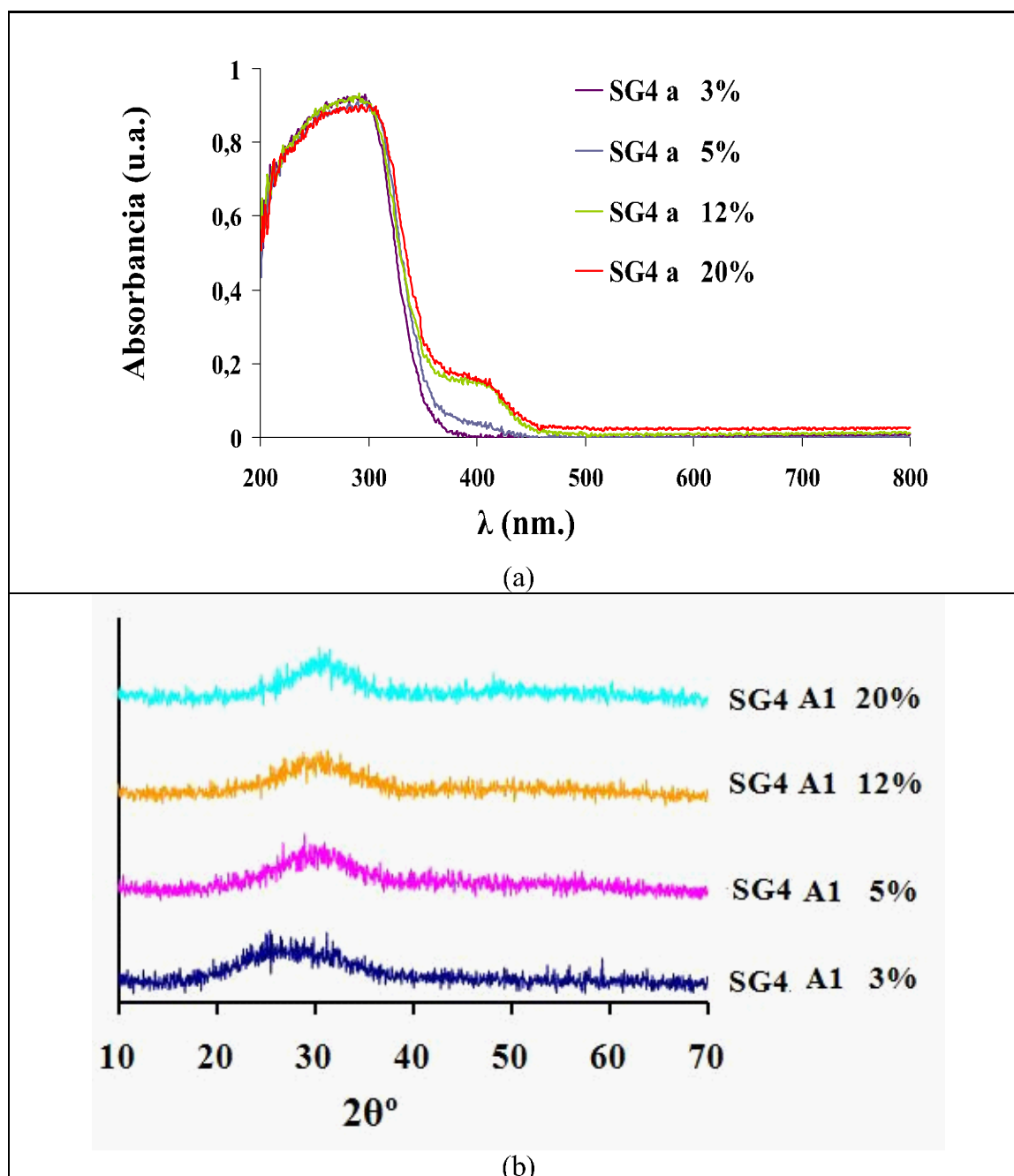
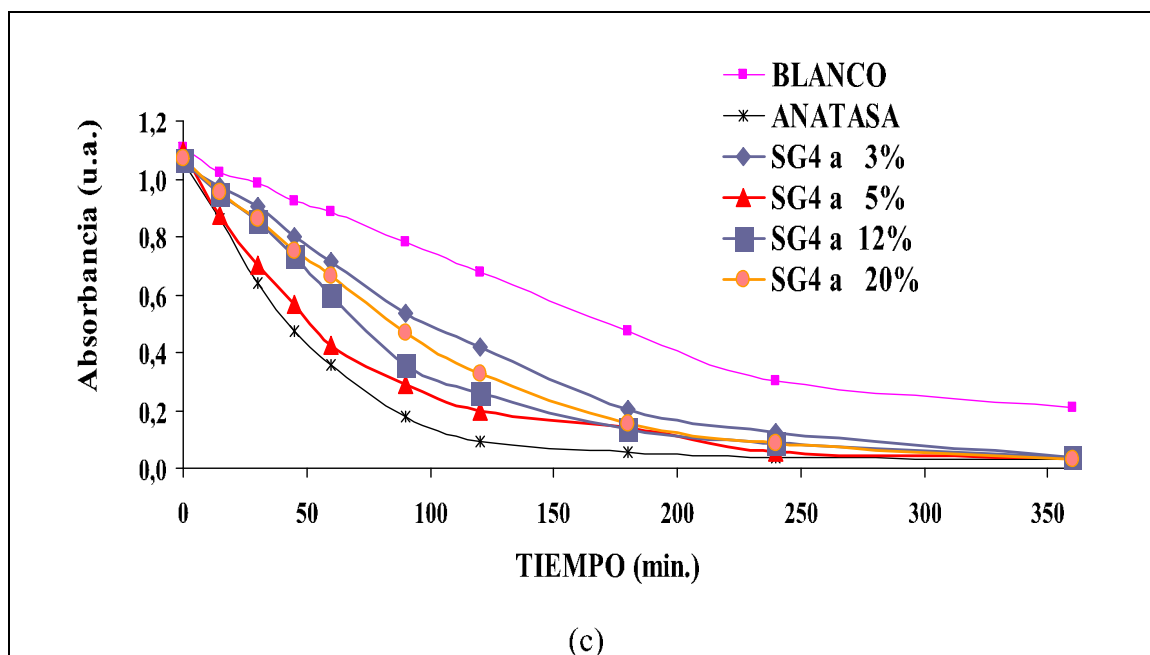


Figura 4.42. Características de las muestras del vidriado SG4 modificadas con adición creciente de ZrO_2 (muestras SG4a): (c) Ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas.





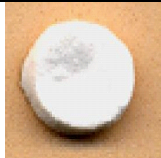

4.4.1.2. Modificación de SG4 con cantidades crecientes de TiO_2 .

Como se ha comentado en el capítulo 2, el titanio formando su óxido tiene unas excelentes propiedades fotocatalíticas que se emplean con éxito en aplicaciones que requieran su uso en forma pulverulenta o en deposición sobre soportes de diversa naturaleza (poliméricos, cerámicos, etc.). En este apartado, se evalúa la capacidad fotodegradativa de vidriados en los cuales el titanio se encuentra integrado en la misma matriz vítrea. Para ello, se recurrió, como en casos anteriores, a la introducción del precursor en la ruta que aparece en la Figura 4.14 para la obtención del vidriado

polifásico SG4. El precursor suministrado por *Aldrich*, fue el isopropóxido de titanio ($C_{12}H_{28}O_4Ti$), el cual se añadió a la mezcla instantes antes de introducir el TEOS. Con la finalidad de evaluar los efectos que producía la presencia de titanio en relación a la capacidad fotocatalítica del vidriado SG4, se prepararon muestras con el 3, 5, 12 y 20% en peso de TiO_2 (36).

En la figura 4.43 se presentan los botones de fusión cocidos a $1000^\circ C$. Se aprecia una adecuada fusibilidad en las muestras para los porcentajes más bajos, destacando también una mayor presencia de gases ocluidos en las mismas. Las muestras con el 12 y el 20% en peso de óxido de titanio son más refractarias, si bien no se aprecian diferencias significativas entre las mismas, al aumentar el contenido de TiO_2 .

Figura 4.43. Evolución de los botones de fusión con la temperatura de los polvos modificados con titanio.

TEMP. MAX.	SG4Ti			
	óxido de titanio 3% en peso	óxido de titanio 5% en peso	óxido de titanio 12% en peso	óxido de titanio 20% en peso
1000°C				

En la Figura 4.44.a se presentan los espectros UV-Vis-NIR de los polvos, observándose como las posiciones de la banda de transferencia de carga de las muestras se encuentra desplazada hacia longitudes de onda mayores respecto a la de SG4, así como la longitud umbral hace que el *band-gap* de las mismas sea inferior, en torno a 3.5 eV para todos los casos. En la Figura 4.44.b se presenta la difracción de rayos x de las

4. Discusión y resultados

muestras preparadas en polvo, la cual indica una adecuada vitrificación en las mismas sin aparición de fases cristalinas segregadas. En la Figura 4.40.c el ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas, indica una capacidad fotocatalítica similar a la de la anatasa de referencia para la muestra de baja adición (3% de TiO_2). Adiciones más altas, disminuyen la fotoactividad si bien se mantiene en valores interesantes, sólo la adición del 20% presenta valores de semivida superiores a los del vidriado base SG4, como se señala en la Tabla 4.XXVI donde se resumen los valores de semivida obtenidos por ajuste de la curva de fotodegradación según el modelo *Langmuir-Hinshelwood*.

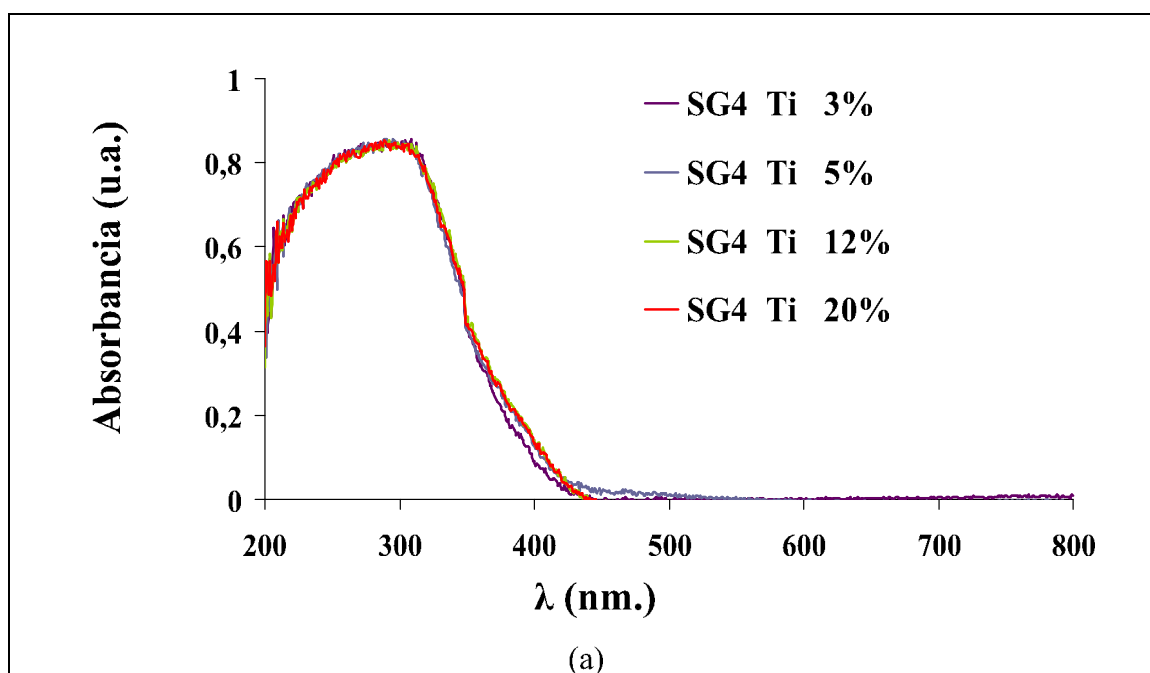
Tabla 4.XXVI. Características de las muestras del vidriado SG4 modificadas con óxido de titanio y cinética realizada en la disolución de naranja II $0,6 \cdot 10^{-4}$ M y pH 7,4

MUESTRAS	Eg (eV)	BET (g/m ²)	Cinética <i>Langmuir-Hinshelwood</i>	
			t _{1/2} (min.)	R ²
anatasa	3.0	9,17	42	0.991
SG4	3,8	--	77	0.995
3 % TiO_2 en peso	3.5	75,5	47	0.990
5 % TiO_2 en peso	3.5	66,9	58	0.993
12 % TiO_2 en peso	3.5	31,9	66	0.990
20 % TiO_2 en peso	3.5	18,5	87	0.994
blanco	-----	-----	151	0.993

Dados los interesantes resultados obtenidos en el periodo de semivida para los materiales con baja concentración de titanio se profundizó en los estudios haciendo hincapié en la caracterización microestructural de los mismos. En la Figura 4.44.d, se encuentran las fotografías con lupa binocular (x50) de los polvos estabilizados a 600°C/1h y en la Figura 4.45.a se presenta la fotografía SEM de los polvos vítreos con el 5% de TiO_2 así como el estudio TEM de la misma muestra (véase Figura 4.45.b). Los polvos SG4 modificados con cantidades crecientes de TiO_2 son blancos y formados

por macroagregados de partículas en el visionado con lupa binocular a x50. La micrografía SEM en la muestra con el 5% de TiO_2 , evidencia la presencia de finos microagregados de partículas submicrométricos junto a grandes microagregados de 1 mm de diámetro. El estudio de estos microagregados por TEM para la misma muestra indica una microestructura nanoestructurada con partículas primarias nanocristalinas de tamaño en torno a los 10 nm. Esta microestructura es responsable de la relativa alta superficie específica de las muestras (Tabla 4.XXVI), que disminuye con el dopado, y consecuentemente con ello, la capacidad fotocatalítica de los polvos, dado que el *band-gap* es constante

Figura 4.44. Caracterización de los polvos de los vidriados SG4 modificados con titanio: (a) Espectro de UV-Vis-NIR; (b) Difracción de rayos x; (d) Ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas; (c) Fotografías de los polvos obtenidos en lupa binocular sobre fondo oscuro (x50)



4. Discusión y resultados

Figura 4.44 (continuación). (c) Ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas; (d) Fotografías de los polvos obtenidos en lupa binocular sobre fondo oscuro (x50)

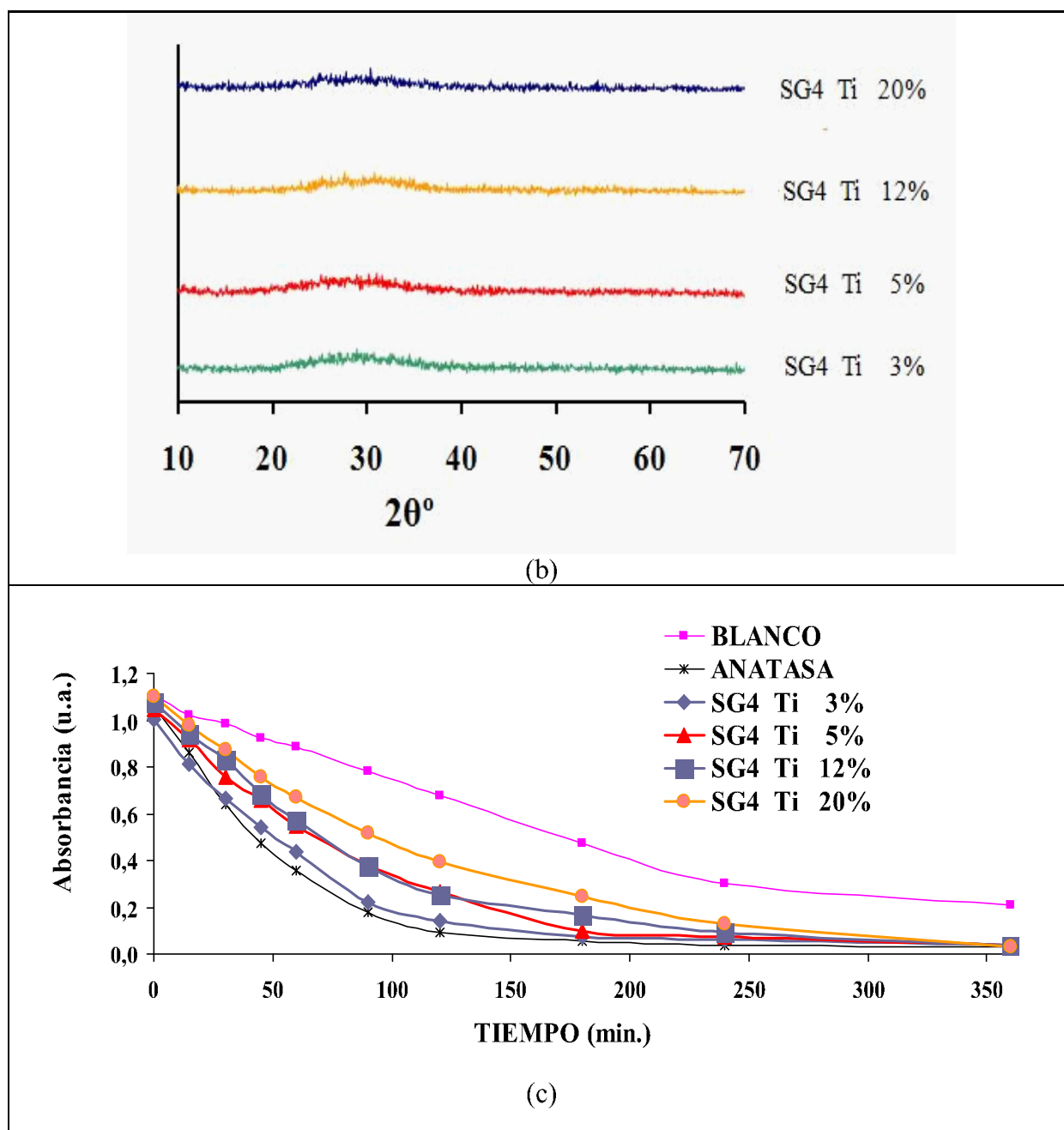


Figura 4.44 (continuación). (c) Ensayo de fotodegradación de naranja II en las condiciones de trabajo consideradas; (d) Fotografías de los polvos obtenidos en lupa binocular sobre fondo oscuro (x50)

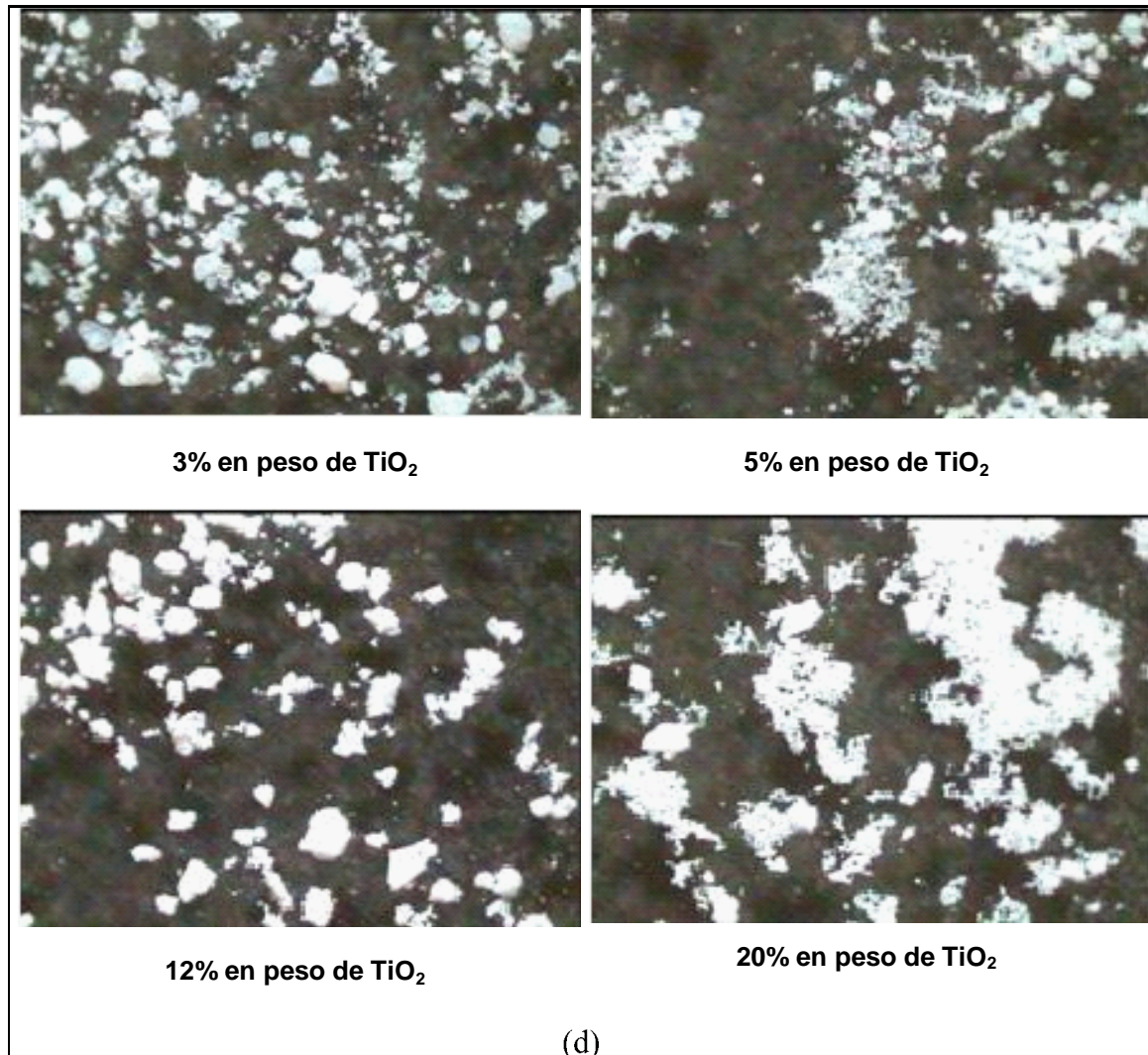


Figura 4.45. Micrografías muestras con el 5% en peso de TiO_2 : (a) TEM; (b) SEM

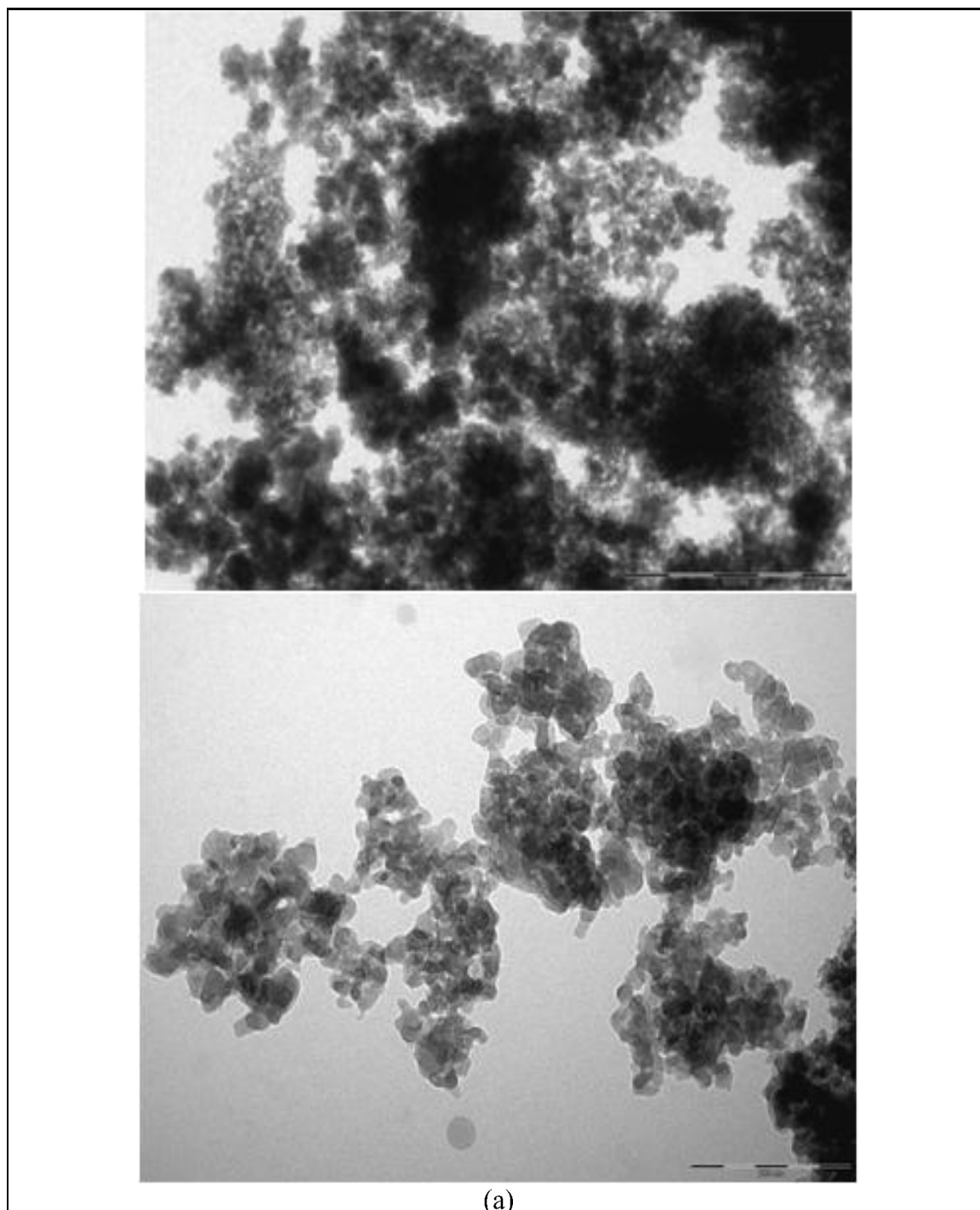


Figura 4.45 (continuación). Micrografías muestras con el 5% en peso de TiO_2 : (a) TEM; (b) SEM

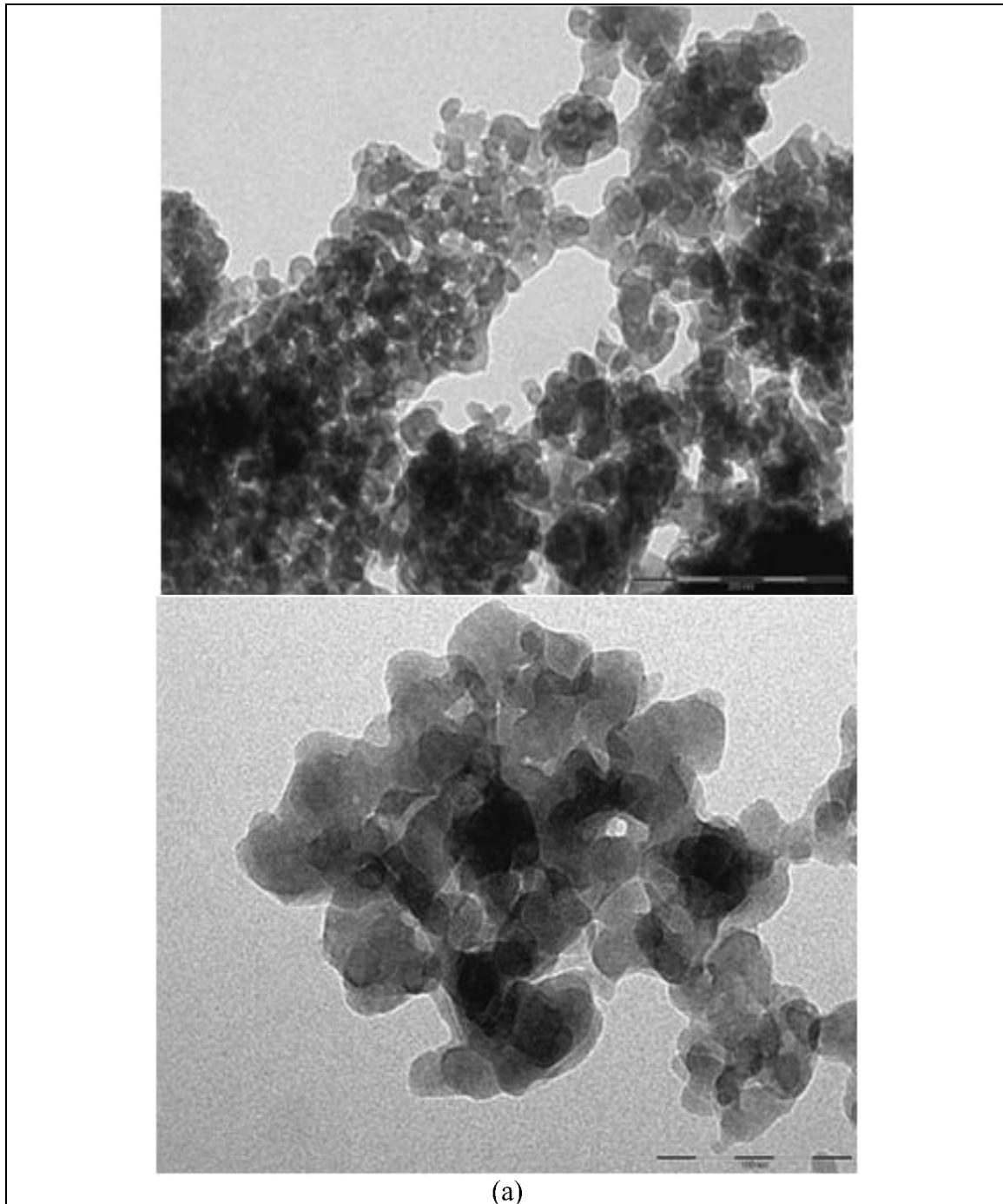
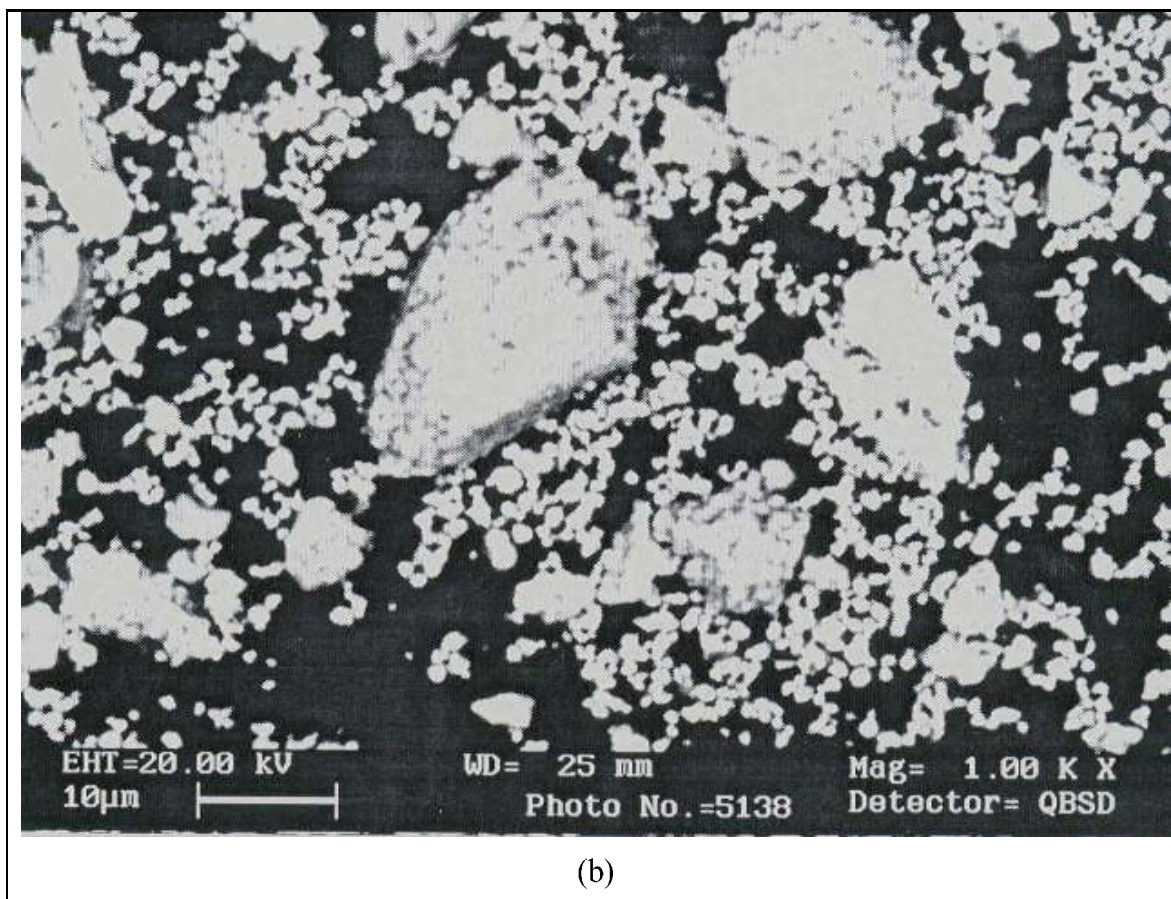


Figura 4.45 (continuación). Muestra con el 5% en peso de TiO_2 : (b) SEM



4.4.2. Desvitrificación de los vidriados y efecto en su fotoactividad.

Como se ha comentado anteriormente, las formulaciones de los vidriados sol-gel modificados con ZrO_2 (SG4a) y TiO_2 (SG4Ti) destacan por su buena vitrificación. Asimismo, su capacidad de deposición sobre soporte cerámico y la notable actividad fotocatalítica que presentan se muestran interesantes. Teniendo en cuenta estos factores, se prepararon formulaciones similares por fusión convencional para ambos tipos de vidriados, las cuales permitieron obtener deposiciones a partir de barbotinas

acuosas. El resultado tras la cocción de las mismas, fue la obtención de películas vidriadas (en las que cristalizaban fases tales como circonita, circonita o titanita) y a las que se les evaluó la capacidad fotodegradativa en naranja II (y también en azul de metileno para el caso del ZrSiO_4). El proceso de cocción de estas películas se realizó en un horno rápido de laboratorio, marca *Nanneti*, a temperatura máxima de 1080°C y tiempo de retención de 5 minutos, para un ciclo de 50 minutos de duración.

4.4.2.1. Fotoquímica de vidriados esmaltados sobre soporte cerámico que desvitrifican fase circonita, ZrO_2 .

Se prepararon varias muestras con concentraciones crecientes de circonita en el vidriado (3, 5, 7, 9,11 y 13% en peso de óxido de circonio). Para ello, se mezcló un vidriado transparente (cristalina) con otro rico en circonita, dosificándolos a fin de ajustar los porcentajes en peso necesarios (37, 38). En la Tabla 4.XXVII se presenta la composición de uno de los vidriados que cristaliza circonita, ZrO_2 en el que la concentración de óxido de circonio es del 3% en peso.

Tabla 4.XXVII. Vidriado que desvitrifica circonita, ZrO_2 (3% en óxido de circonio).

COMPONENTES	% EN PESO	COMPONENTES	% EN PESO
SiO_2	55	ZnO	10
Al_2O_3	8	CaO	12
K_2O	2	ZrO_2	3
MgO	1	B_2O_3	3
Na_2O	1		

En la Figura 4.46 se presentan los resultados de los diferentes estudios realizados sobre este vidriado. En la Figura 4.46.a se muestra la difracción de rayos x de ángulo

4. Discusión y resultados

rasante de los vidriados esmaltados que desvitrifican circona, ZrO_2 . En efecto, a partir de las adiciones del 7%, se pueden observar los picos de circona tetragonal en combinación con los de circona monoclinica que van creciendo en intensidad con el aumento de la concentración de óxido de circonio en la composición del vidriado. En la Figura 4.46.b se muestran los espectros UV-Vis-NIR para los esmaltados que desvitrifican circona. En la Figura 4.46.d se muestran micrografías SEM del vidriado a diferentes concentraciones de óxido de circonio, se observa una desvitrificación profusa y fina de tamaño de partícula en torno a los 80 nm junto a una cristalización más gruesa de cristales tetragonales de entre 0,5 y 2 μm de tamaño medio. La presencia de circonio en estas cristalizaciones se evidencia de forma clara en los mapas de composición de la Figura 4.45.d. En la Figura 4.45.c se muestra el ensayo de fotodegradación de naranja II para este vidriado que desvitrifica circona, ZrO_2 .

En la Tabla 4.XXVIII se resumen los parámetros calculados de energía de *band-gap* obtenidos a partir de los espectros de UV-Vis-NIR de los materiales, así como los valores de la cinética de degradación obtenidos mediante el modelo de *Langmuir-Hinshelwood*, de brillo y rugosidad comparados con la cristalina base.

Tabla 4.XXVIII. Parámetros calculados del vidriado que desvitrifica circona ZrO_2 comparados con la cristalina base.

%ZrO ₂	E _g (eV)	<i>cinética de Langmuir-Hinshelwood</i>		Brillo (85°)	R _a (μm)
		t _{1/2}	R ²		
13	3,6	80	0,998	94,2	0,26
11	3,5	98	0,995	92,8	0,28
9	3,5	106	0,992	84,4	0,32
7	3,3	118	0,993	87,6	0,36
5	3,2	131	0,990	91,1	0,16
3	3,0	144	0,991	96,6	0,09
Cristalina	2,8	130	0,994	97,7	0,11

El valor de *band-gap* medido está en el intervalo considerado como efectivo para la fotodegradación, en efecto, la mezcla de circonita tetragonal y monoclinica que cristaliza en la matriz vítrea presenta una cierta actividad fotocatalítica, con periodo de vida media en el ensayo de fotodegradación obtenido mediante el modelo de *Langmuir-Hinshelwood* entre 144 y 80 minutos, y que disminuye con el aumento de la concentración de ZrO_2 en el vidriado, asociándose esta pérdida a una disminución del *band-gap*. Los valores de brillo y rugosidad superficiales indican un aspecto brillante en la misma, que tiende a disminuir desde las primeras adiciones hasta que la cristalización es efectiva, alcanzándose un mínimo en la muestra del 7% de ZrO_2 , y a crecer posteriormente al cristalizar los óxidos de circonio. La rugosidad sigue una evolución similar al brillo con máximos en las superficies menos brillantes.

Al comparar los resultados obtenidos para los vidriados esmaltados desvitrificados de la Tabla 4.XVIII con los obtenidos en polvo por vía sol gel polifásica de la Tabla 4.XXV, se observa que la evolución del *band-gap* con la concentración de ZrO_2 es la opuesta. En el segundo caso, se observaba la aparición de una banda de transferencia de carga adicional para las adiciones altas de circonita, lo que aumentaba de forma significativa la energía de banda prohibida. En las muestras esmaltadas, la banda de transferencia de carga se desplaza (véase Figura 4.46.b) hacia longitudes de onda inferiores, al aumentar el contenido de circonita. Los periodos de semivida son ligeramente inferiores en los vidriados sol-gel y por tanto, la fotoactividad es más efectiva en las muestras en polvo, además el óptimo observado en las muestras en polvo (5%), previo al desarrollo de la banda de transferencia secundaria, no se observa en el caso de los vidriados esmaltados desvitrificados en los que el periodo de vida media disminuye con la aparición de la fase desvitrificada y el aumento del *band-gap* medido.

Figura 4.46. Vidriado que desvitrifica fase circona, ZrO_2 : (a) Difracción de rayos x de ángulo rasante de los vidriados esmaltados (M es circona monocínica, T es circona tetragonal); (b) Espectros UV-Vis-NIR; (c) Ensayo de fotodegradación de naranja II; (d) Micrografías SEM y mapa de composiciones de las muestras con el 3% y el 13% de ZrO_2 (ver páginas siguientes)

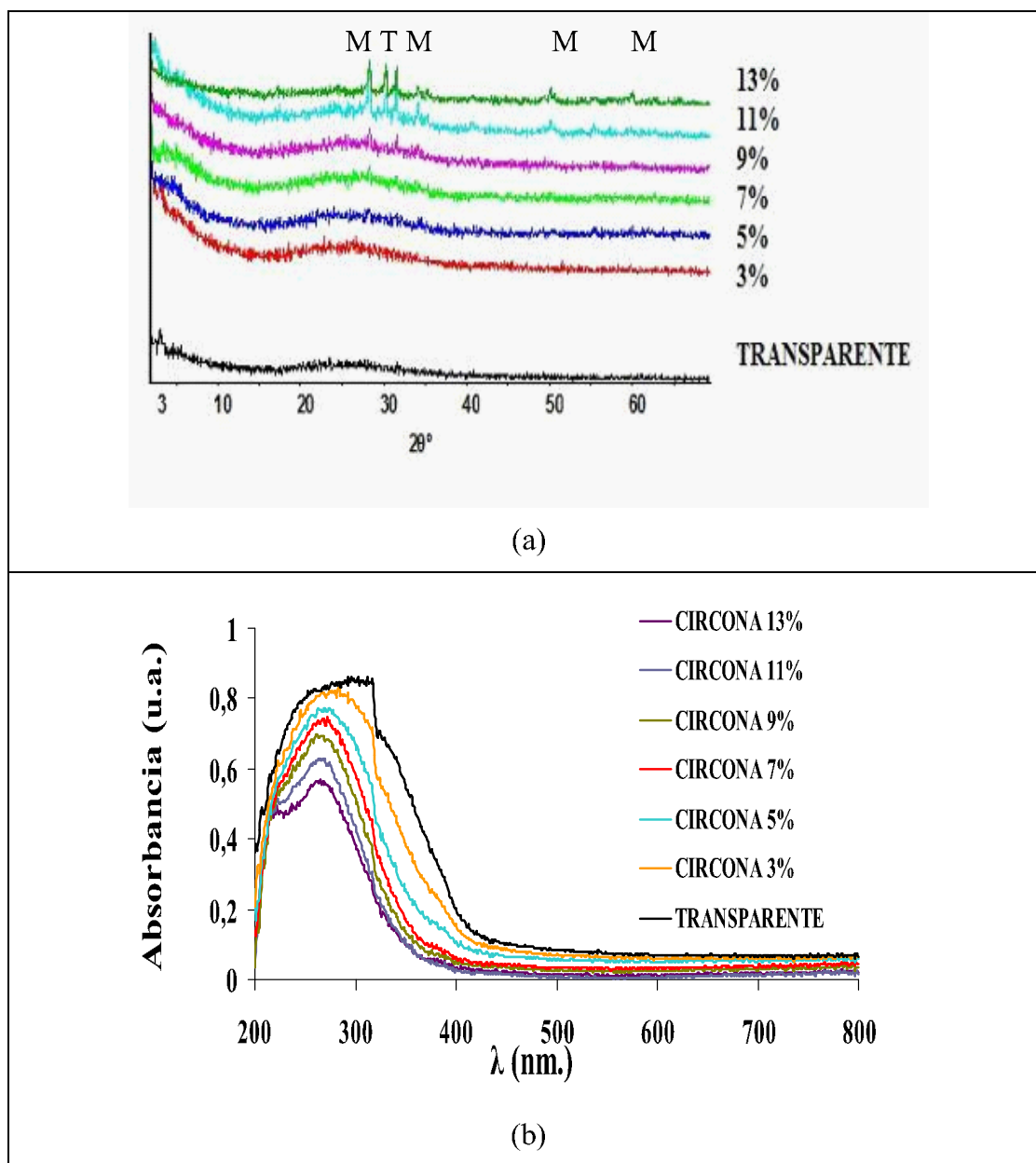
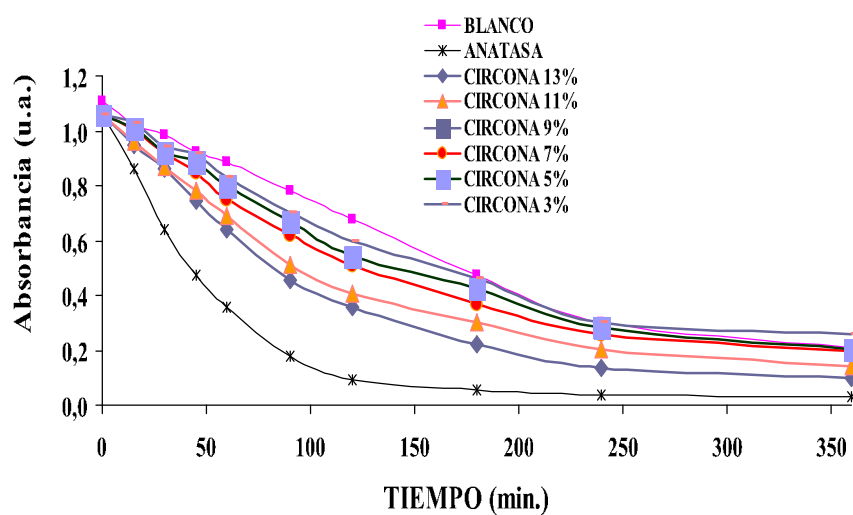
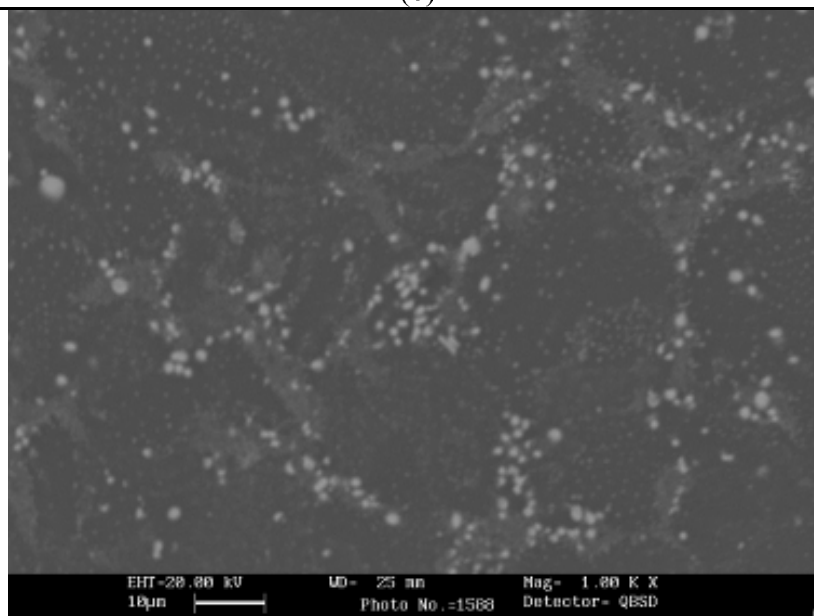


Figura 4.46 (continuación). Vidriado que desvitrifica fase circona, ZrO_2 : (c) Ensayo de fotodegradación de naranja II; (d) Micrografías SEM y mapa de composiciones de las muestras con el 3% y el 13% de ZrO_2



(c)



13% en peso de ZrO_2

(d)

4. Discusión y resultados

Figura 4.46 (continuación). (d) Micrográficas SEM y mapa de composiciones de las muestras con el 3% y el 13% de ZrO_2 .

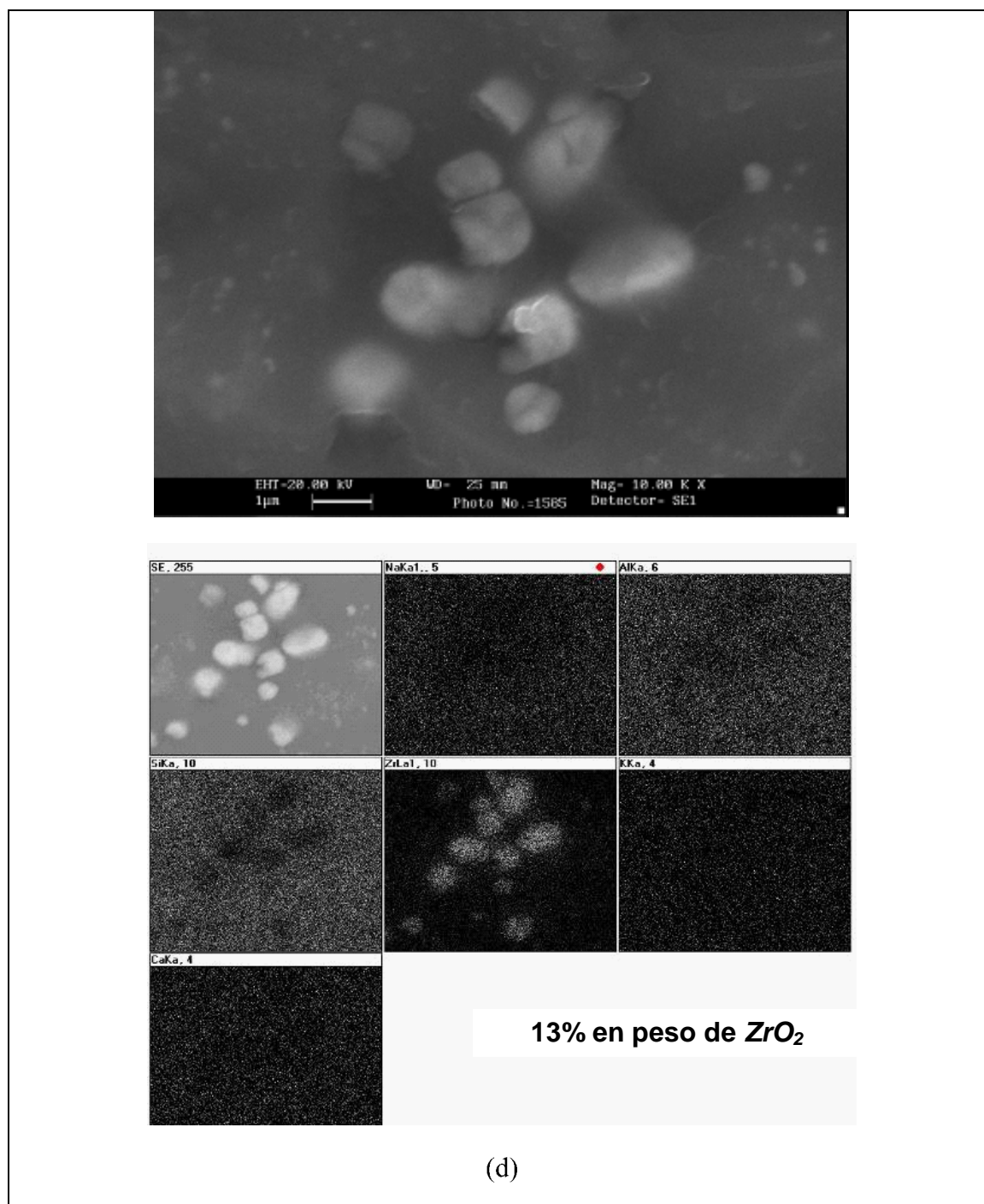
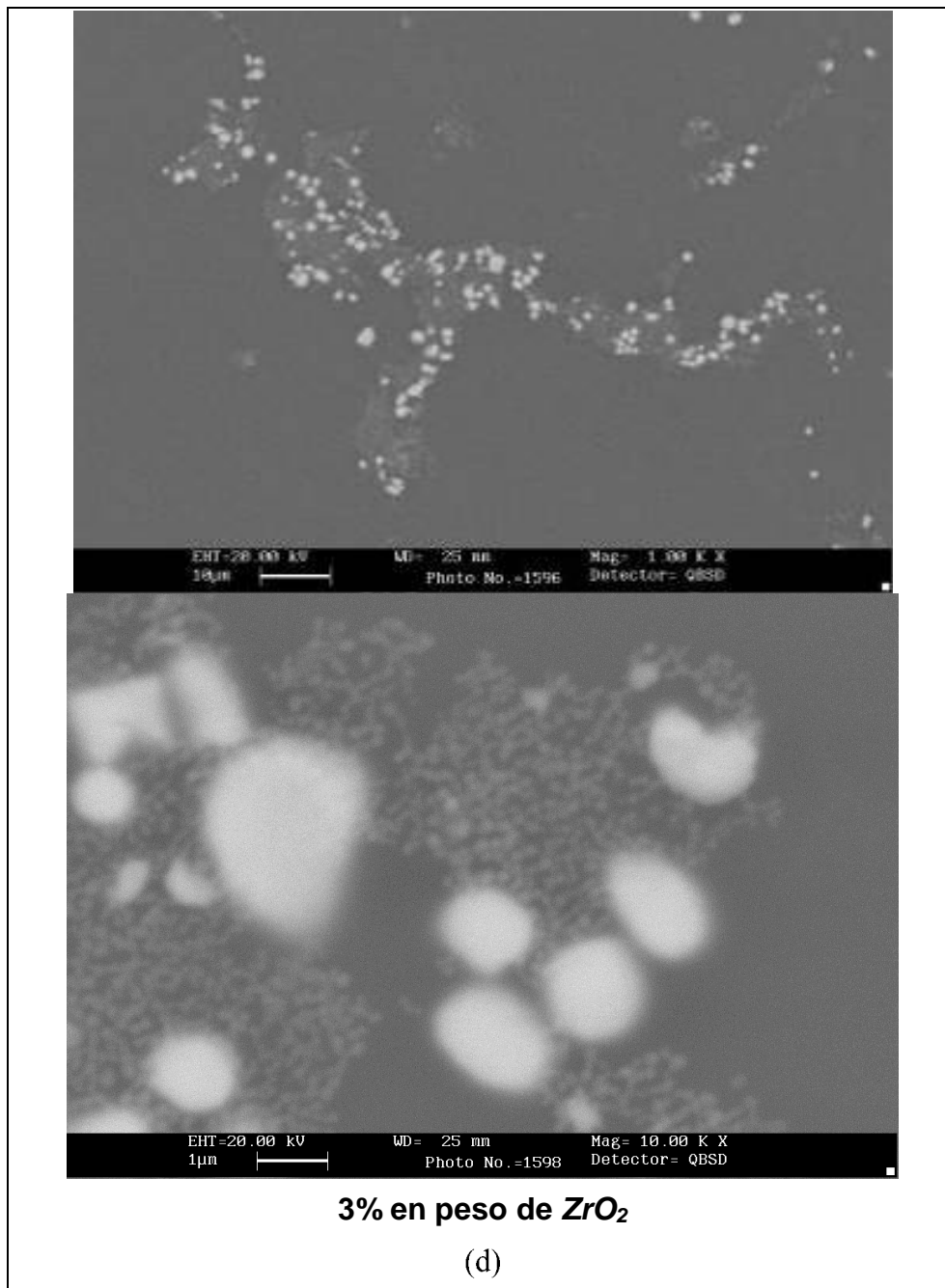
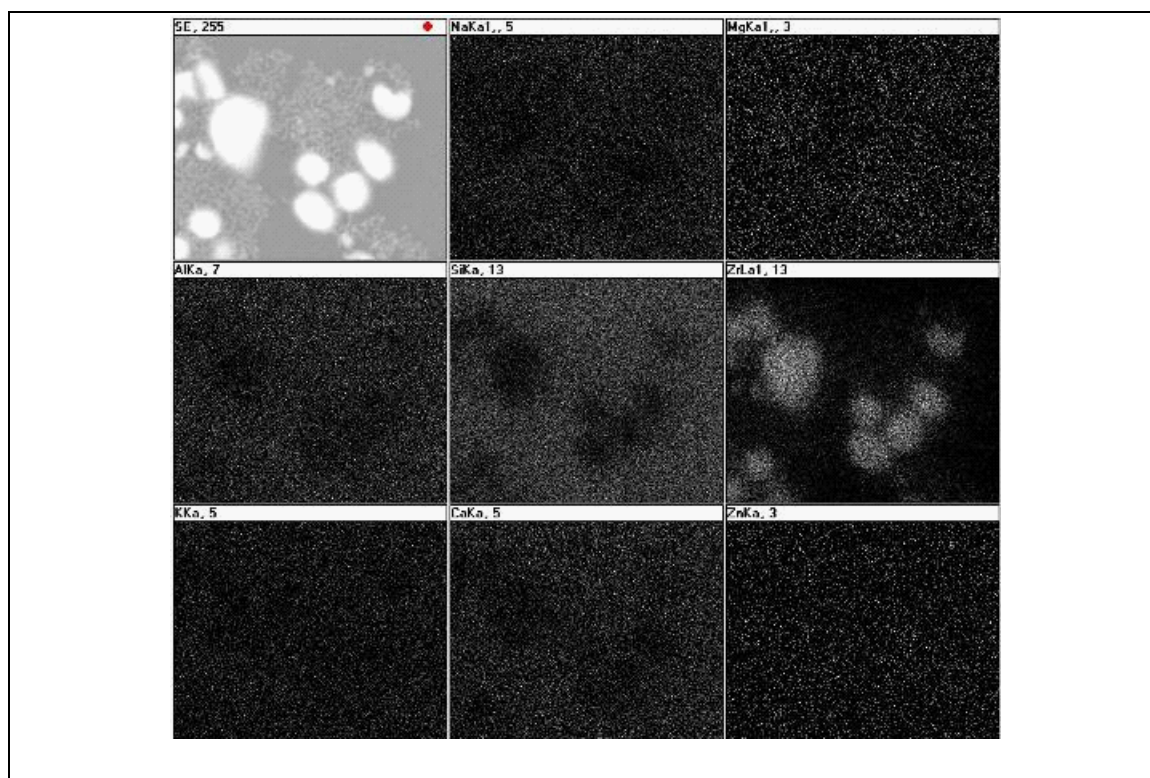


Figura 4.46 (continuación). (d) Micrográficas SEM y mapa de composiciones de las muestras con el 3% y el 13% de ZrO_2 .



4. Discusión y resultados

Figura 4.46 (continuación). (d) Micrografías SEM y mapa de composiciones de las muestras con el 3% y el 13% de ZrO_2 .



4.4.2.2. Fotoquímica de un vidriado que desvitrifica fase circón, ZrSiO_4 .

Determinadas condiciones en el proceso de fusión, permiten que la adición de circonia a un vidriado cerámico provoque la desvitrificación de óxidos de circonio como se ha discutido en el apartado anterior. Sin embargo, en formulaciones exentas de cinc y más fusibles, por presencia de sodio, puede cristalizar silicato de circonio (33). En la Tabla 4.XXIX, se presenta la composición del vidriado que cristaliza circón, ZrSiO_4 , en el que la concentración de óxido de circonio es del 2,5% en peso. Las muestras se prepararon, como en el caso anterior, por mezclado del vidriado transparente (cristalina) con un vidriado rico en ZrO_2 . Las concentraciones crecientes de circonia en el vidriado fueron 2.5, 4.5, 6.5, 8.0, 8.5, 9.0, 10.5 y 12.5% en peso de óxido de circonio

Tabla 4.XXIX. Composición del vidriado que desvitrifica circón, ZrSiO_4 (2.5% en peso)

COMPONENTES	% EN PESO	COMPONENTES	% EN PESO
SiO_2	63	Na_2O	4
Al_2O_3	8	CaO	13
K_2O	5	ZrO_2	2,5
MgO	1,5	B_2O_3	3

En la Figura 4.47 se presentan los resultados de los diferentes estudios realizados sobre la deposición de este vidriado. En la Figura 4.47.a. se muestra la difracción de rayos x realizada a ángulo rasante donde se observa la desvitrificación de circón, ZrSiO_4 . En efecto, a partir de las adiciones del 4,5% se pueden apreciar los picos de

4. Discusión y resultados

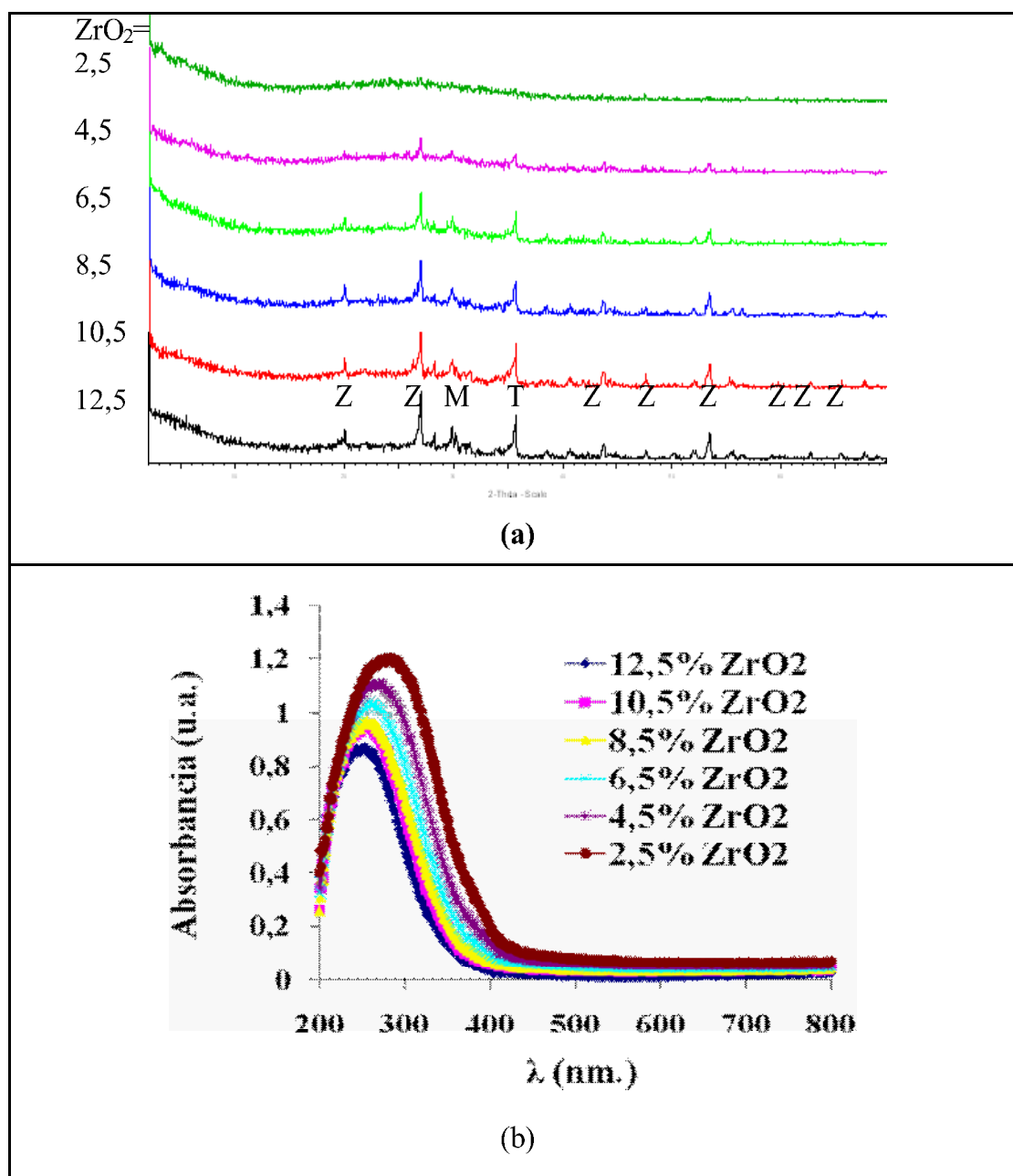
esta fase junto con los de circona tetragonal, los cuales van creciendo en intensidad con el aumento de la concentración de óxido de circonio en la formulación del vidriado. A partir de adiciones del 8,5%, destacan también los picos de circona monoclinica. En la Figura 4.47.b. se muestran los espectros UV-Vis-NIR de los vidriados esmaltados que desvitrifican circón.

Tabla 4.XXX. Parámetros calculados del vidriado que desvitrifica circona ZrO_2 comparados con la cristalina base.

% ZrO_2	$E_g(\text{eV})$	<i>Cinética de Langmuir-Hinshelwood</i>		Brillo (85°)	R_a (μm)
		$t_{1/2}$	R^2		
2,5	3,54	94,5 21,4*	0,981 0,994*	132,6	0,10
4,5	3,51	83,1	0,924	131,4	0,07
6,5	3,51	85,0 23,4*	0,990 0,9781*	133,6	0,14
8,0	3,45	84,1	0,995	122,5	0,57
8,5	3,51	85,2	0,899	120,5	0,43
9,0	3,45	72,0	0,986	112,4	0,45
10,5	3,40	75,8	0,990	113,5	0,57
12,5	3,40	74,2 12,0*	0,972 0,995*	25,7	1,05
Cristalina	2,8	130 17,0*	0,994 0,935*	97,7	0,11

Nota: Los valores con asterisco corresponden a los del azul de metileno

Figura 4.47. Vidriado que desvitrifica fase circón: (a) Difracción de rayos x de ángulo rasante de los vidriados esmaltados (Z es circón, M es circona monocínica, T es circona tetragonal); (b) Espectros UV-Vis-NIR



4. Discusión y resultados

Figura 4.47 (continuación). (c) Micrografías SEM de las muestras indicadas y mapa de composiciones de la muestra con 2,5% de ZrO_2 ;

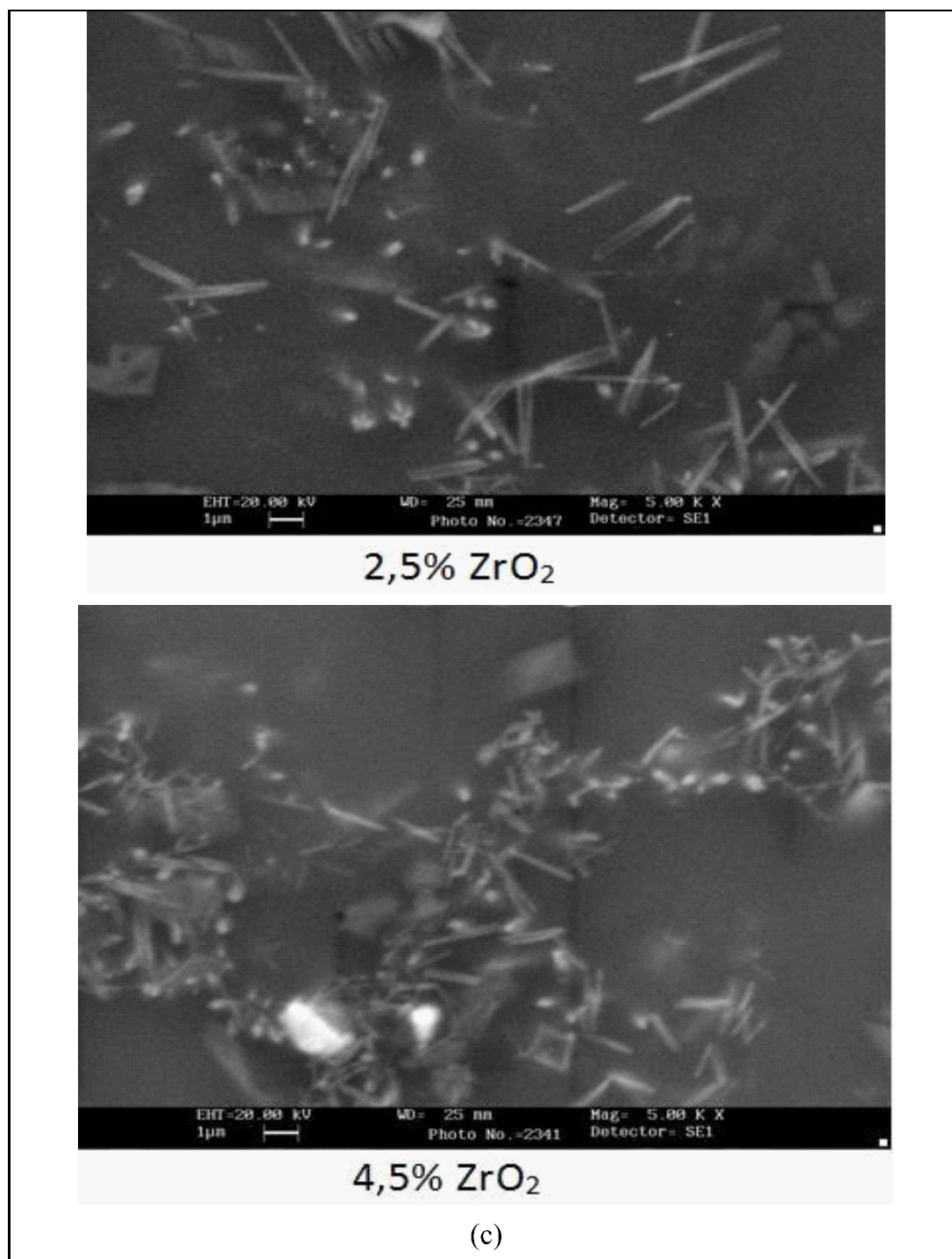
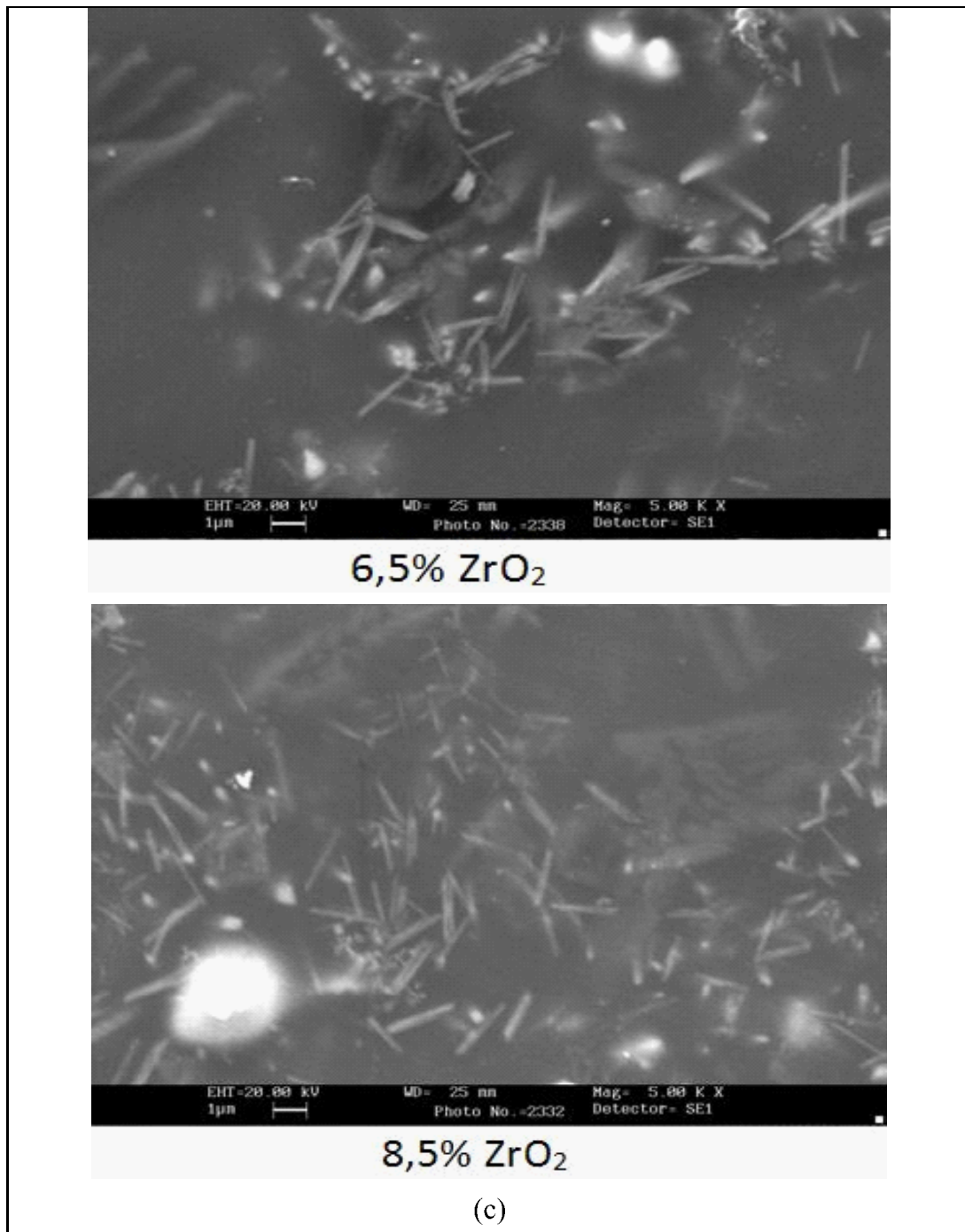


Figura 4.47 (continuación). (c) Micrografías SEM de las muestras indicadas y mapa de composiciones de la muestra con 2,5% de ZrO_2 ;



4. Discusión y resultados

Figura 4.47 (continuación). (c) Micrografías SEM de las muestras indicadas y mapa de composiciones de la muestra con 2,5% de ZrO_2 ;

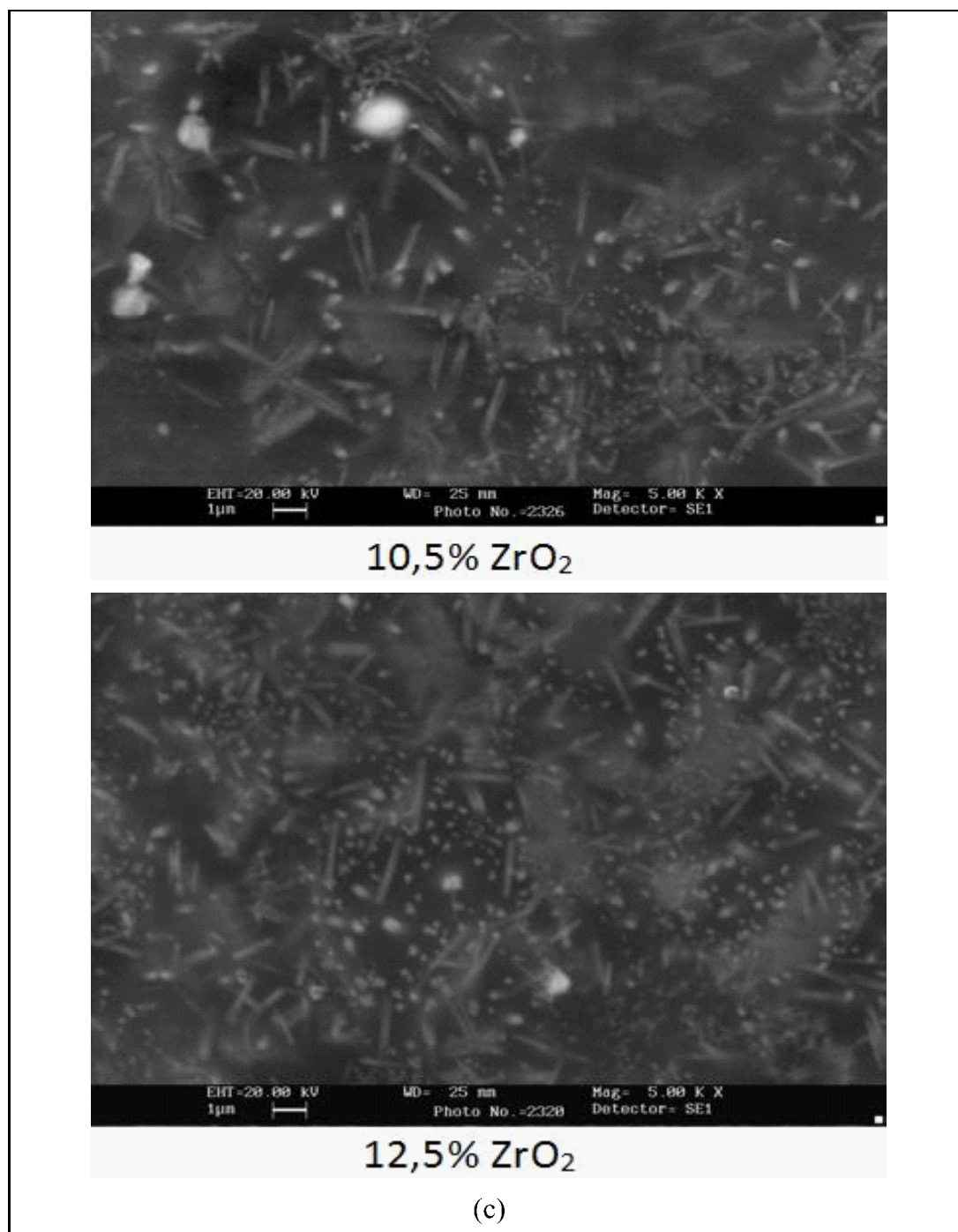
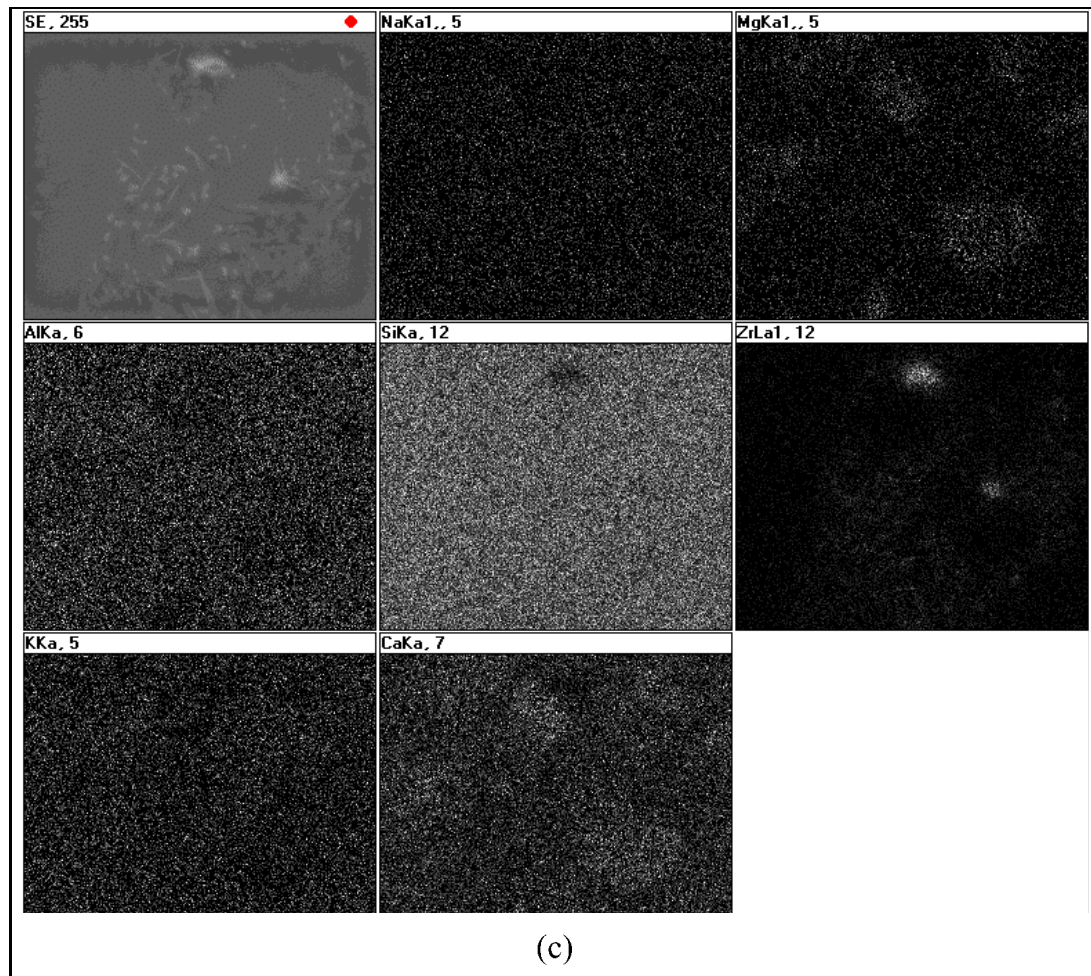
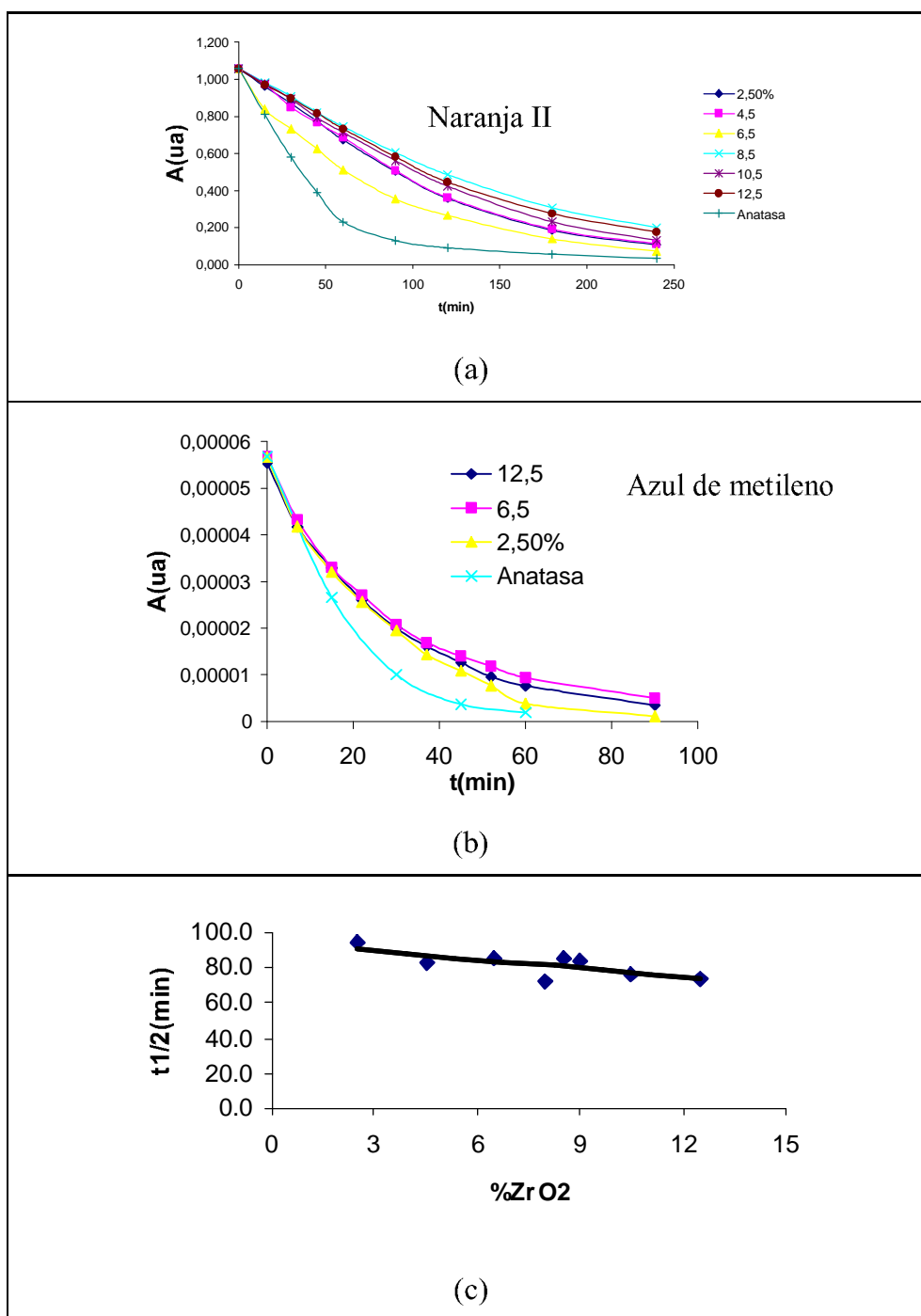


Figura 4.47 (continuación). (c) Micrografías SEM de las muestras indicadas y mapa de composiciones de la muestra con 2,5% de ZrO_2 ;



4. Discusión y resultados

Figura 4.48. (a) Ensayo de fotodegradación de naranja II; (b) Ensayo de fotodegradación de azul de metileno, (c) disminución de $t_{1/2}$ en naranja II con la concentración de ZrO_2 .



En la Figura 4.47.c se muestran las micrografías SEM del vidriado a diferentes concentraciones de óxido de circonio, se observa una desvitrificación profusa y fina de cristales aciculares junto a una cristalización más grosera de cristales irregulares de entre 0,5-2 μm de tamaño medio, que en el mapa de composiciones son ricos en circonio, y se encuentran asociados a cristales de circona. Del mismo modo, estas acículas van disminuyendo en tamaño con el aumento en la concentración (la longitud de las acículas es de 2 μm para la muestra del 2,5% ZrO_2 y se reduce progresivamente hasta 0,8, en la muestra más concentrada, la del 12,5% ZrO_2). Asimismo la concentración de acículas aumenta con la cantidad de ZrO_2 nominal en la composición. En la Figura 4.48.a y b se muestran los ensayos de fotodegradación de naranja II y azul de metileno para las muestras de este vidriado señaladas y que desvitrifican circón.

En la Tabla 4.XXX se resumen los parámetros calculados de energía de *band-gap* obtenidos de los espectros UV-Vis-NIR de los materiales, así como los valores de la cinética de degradación obtenidos mediante el modelo de *Langmuir-Hinshelwood*, de brillo y rugosidad comparados con la cristalina base.

El valor de energía de banda prohibida medido está en el intervalo considerado efectivo para la fotodegradación. Los resultados indican que el circón que cristaliza en la matriz vítrea presenta una cierta actividad fotocatalítica con periodo de vida media en el ensayo de fotodegradación entre 94,5 y 74,2 minutos. Se observa una tendencia a la disminución de la misma con el aumento de la concentración de ZrO_2 en el vidriado asociada a una disminución del *band-gap* (Fig. 4.47.a). Los valores del brillo y rugosidad de la superficie indican un aspecto brillante de la misma, salvo en la muestra del 12,5% ZrO_2 , en la que el brillo disminuye de forma brusca de la misma manera que aumenta también bruscamente la rugosidad.

4. Discusión y resultados

En resumen, de acuerdo con la microestructura observada, el brillo de la superficie disminuye paulatinamente con la cantidad de ZrO_2 nominal en la composición así como aumenta la rugosidad. La mayor cantidad y menor tamaño de los cristales de circonio permiten explicar la mejora de la actividad fotocatalítica con el aumento de la cantidad de ZrO_2 nominal en la composición, y este hecho lleva asociado una disminución progresiva del periodo de semivida medido de acuerdo con el modelo cinético de *Langmuir-Hinshelwood* (véase Tabla 4.XXX), siendo el efecto de la concentración y morfología de los cristales resultantes, más determinante que el de los valores de energía de *band-gap*, los cuales disminuyen con la cantidad de ZrO_2 nominal en la composición.

La comparación de los resultados obtenidos, con los observados en el caso del polvo de ZrSiO_4 de distinta granulometría (véase apartado 4.1), indica una mayor capacidad fotocatalítica para el silicato de circonio desvitrificado, ya que el tiempo de semivida, en naranja II, se encuentra entre 94,5 y 74,2 minutos para el primer caso frente a los 117 minutos que se obtienen en el segundo aproximadamente. En ambas situaciones, la disminución del tamaño de partícula induce una disminución del *band-gap*, sin embargo la evolución fotocatalítica es contraria, lo que se explicaría por la tendencia a la aglomeración en el caso de los polvos, que disminuye la superficie específica efectiva que participa en la degradación del sustrato.

4.4.2.3. Fotoquímica de vidriados esmaltados sobre soporte cerámico que desvitrifica fase titanita, CaTiSiO_5 .

En la Tabla 4.XXXI se presenta la composición del vidriado que cristaliza titanita, CaTiSiO_5 en el que la concentración de óxido de circonio es del 11% en peso.

Las concentraciones crecientes de óxido de titanio en el vidriado fueron 3, 5, 7, 9, 11 y 13% en óxido de circonio

Tabla 4.XXXI. Composición del vidriado que desvitrifica titanita, CaTiSiO_5 .

COMPONENTES	% EN PESO
SiO_2	63
Al_2O_3	6
K_2O	6
CaO	14
TiO_2	11

En la Figura 4.49 se presentan los resultados de los diferentes estudios realizados sobre este vidriado. En la Figura 4.49.a se muestra la difracción de rayos x de ángulo rasante de los vidriados esmaltados que desvitrifican titanita, CaTiSiO_5 . En efecto, a partir de las adiciones del 3%, se pueden observar los picos de esta fase y como van creciendo en intensidad al aumentar de la concentración de óxido de titanio en la composición del vidriado. En la Figura 4.49.b aparecen los espectros UV-Vis-NIR de los vidriados esmaltados. En la Figura 4.49.c se presenta el ensayo de fotodegradación de naranja II. En la Figura 4.50, se detallan micrografías SEM del vidriado a diferentes concentraciones de óxido de titanio, donde se observa una desvitrificación profusa y fina de cristales irregulares con tamaños de partícula muy dispersos en torno a los 3 μm de tamaño medio, la concentración de cristales aumenta con el contenido de TiO_2 .

En la Tabla 4.XXXII se resumen los parámetros calculados de energía de *band-gap* obtenidos de los espectros UV-Vis-NIR de los materiales y los valores de la cinética de degradación obtenidos mediante el modelo de *Langmuir-Hinshelwood*, así como de brillo y rugosidad comparados con la cristalina base.

4. Discusión y resultados

Tabla 4.XXXII. Parámetros calculados del vidriado que desvitrifica titanita CaTiSiO_5 comparados con la cristalina base.

% TiO_2	$E_g(\text{eV})$	<i>Cinética de Langmuir-Hinshelwood</i>		Brillo (85°)	R_a (μm)
		$t_{1/2}$	R^2		
11	3,7	119	0,993	78,4	0,57
9	3,5	171	0,990	90,9	0,25
7	3,3	171	0,997	94,0	0,15
5	3,0	131	0,993	94,9	0,10
3	2,9	103	0,990	95,0	0,11
Cristalina	2,8	130	0,994	97,7	0,11

Véase en la Figura 4.49.b como la banda de transferencia de carga se desplaza a menores longitudes de onda a medida que aumenta el contenido de óxido de titanio, este hecho, conlleva el crecimiento gradual de la energía de banda prohibida del vidriado semiconductor. El periodo de semivida también aumenta con similar tendencia con el aumento de titanio, aunque la muestra del 11%, mate y rugosa, presenta anomalías dado el bajo valor que presenta, asociado probablemente a la alta rugosidad superficial en la muestra que puede inducir efectos de adsorción que modifiquen a la baja los resultados en el ensayo de fotodegradación.

Al comparar los resultados obtenidos con los vidriados esmaltados desvitrificados de la Tabla 4.XXXII con los de los vidriados en polvo obtenidos por vía sol-gel polifásica (véase Tabla 4.XXVI), se observa como la evolución del *band-gap* con las variaciones de concentración de TiO_2 es diferente en ambos. En los vidriados en polvo, no se observa cambio en la posición de la banda de transferencia de carga con la concentración de TiO_2 y la energía de banda prohibida se mantiene constante en torno a 3,5 eV. En las muestras esmaltadas, la banda de transferencia de carga se desplaza

hacia longitudes de onda inferiores y aumenta el *band-gap* de forma gradual con la presencia de óxido de titanio. Los periodos de semivida son muy interesantes en los vidriados sol-gel, sobre todo en las bajas adiciones, y en cambio los valores medidos en las muestras esmaltadas desvitrificadas son todos superiores a los 100 minutos, este hecho indica que la fotoactividad del óxido de titanio incorporado a la red vítrea en los vidriados sol gel desaparece al cristalizar la esfera de titanio que no presenta capacidad fotoactiva relevante.

Figura 4.49. Vidriado que desvitrifica fase titanita, CaTiSiO_5 : (a) difracción de rayos x de ángulo rasante de los vidriados esmaltados con presencia de picos asociados a titanita CaTiSiO_5 ; (b) Espectros UV-Vis-NIR; (c) Micrografías SEM y mapa de composiciones de las muestras con el 7% y el 11% de TiO_2 ; (d) Ensayo de fotodegradación de naranja II.

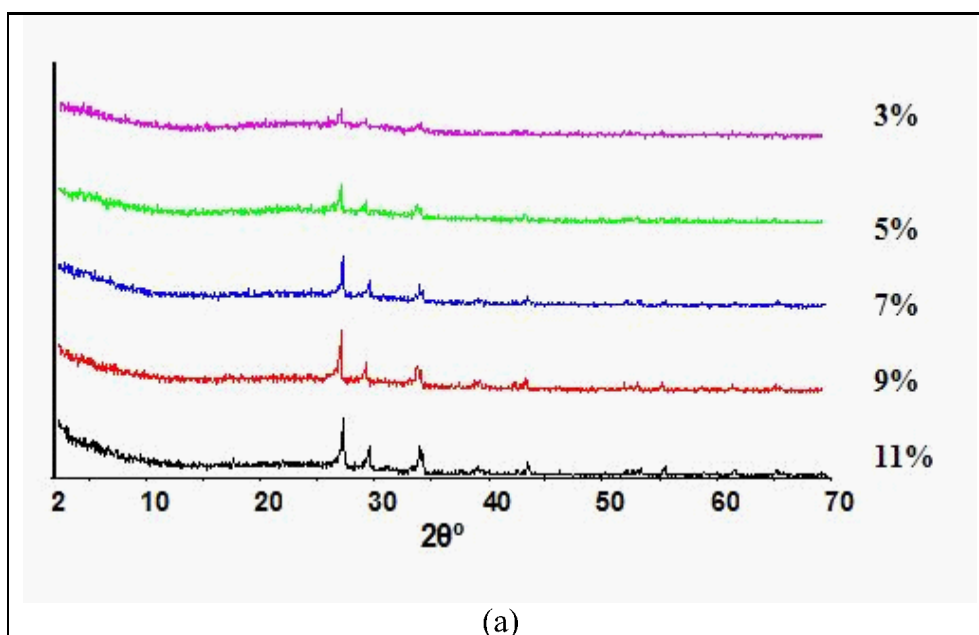


Figura 4.49 (continuación). Vidriado que desvitrifica fase titanita, CaTiSiO_5 : (b) Espectros UV-Vis-NIR; (c) Micrografías SEM y mapa de composiciones de las muestras con el 7% y el 11% de TiO_2 ; (d) Ensayo de fotodegradación de naranja II

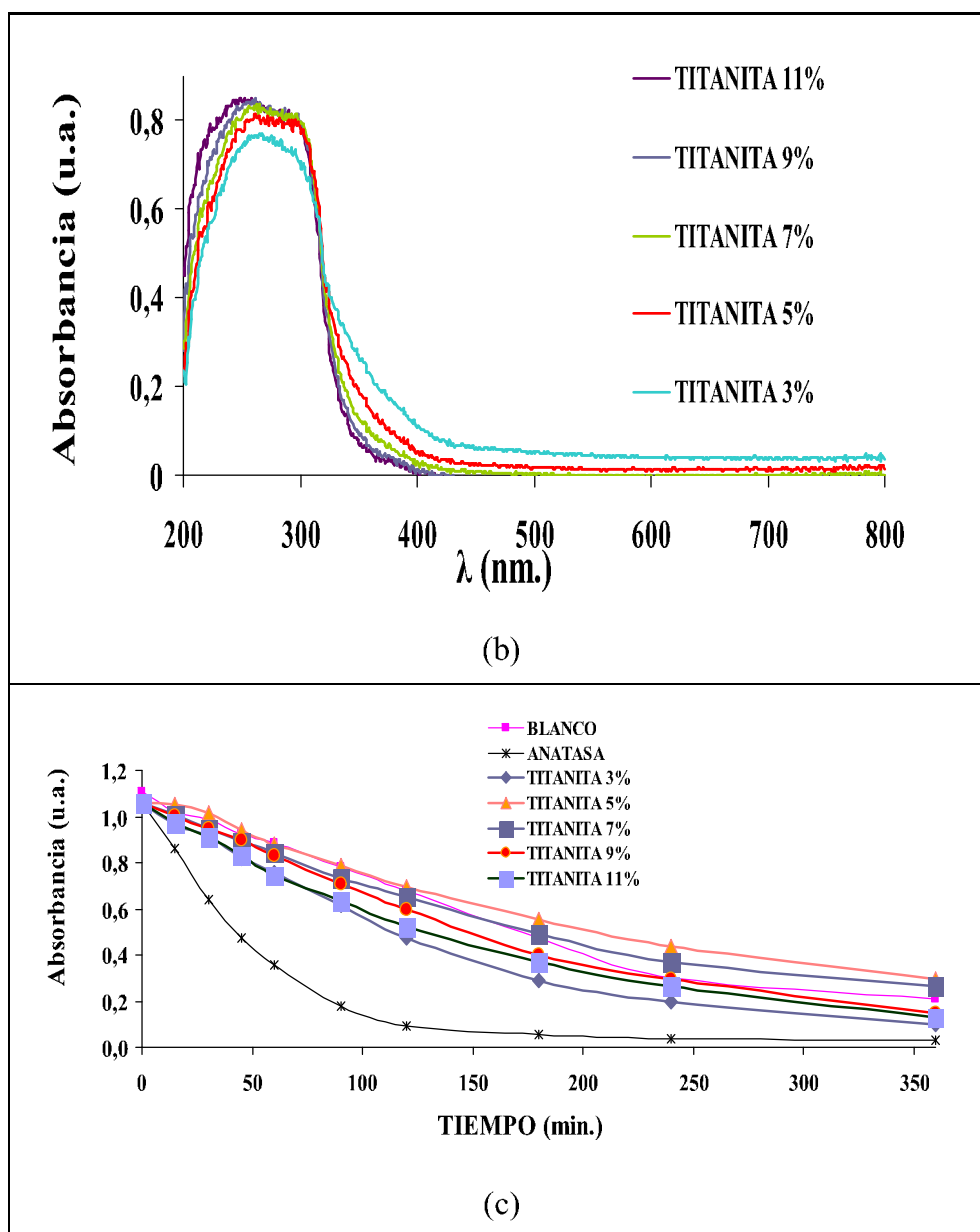
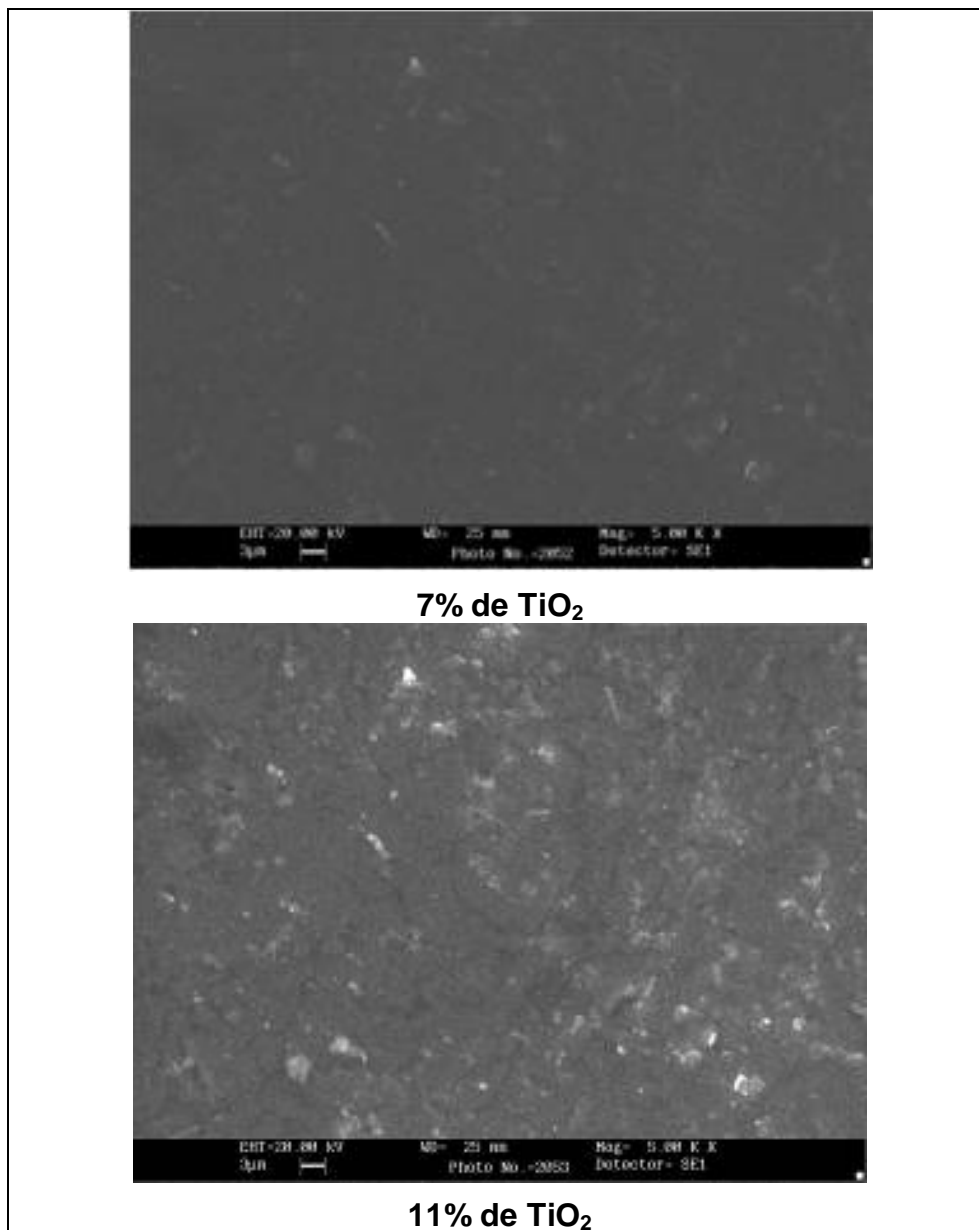
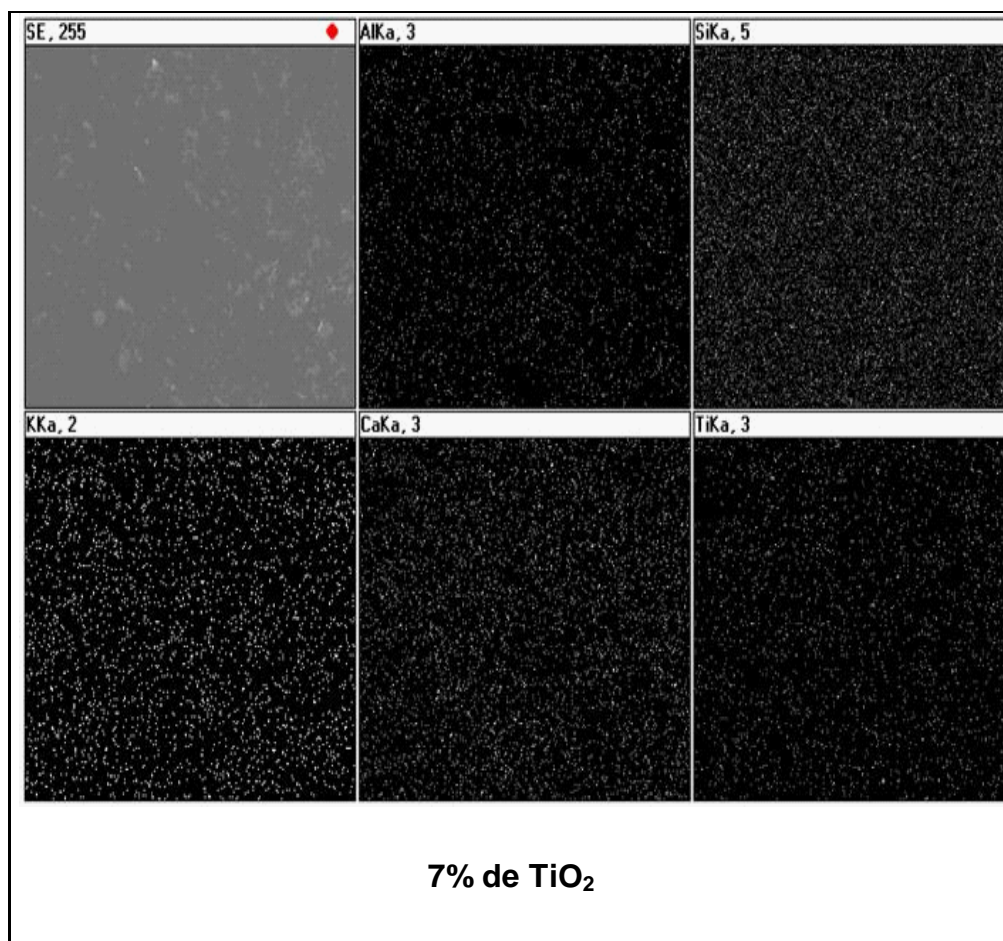


Figura 4.50. Micrografías SEM para las muestras con el 7 y el 11% de TiO_2 y mapa de composiciones para la del 7% de TiO_2



4. Discusión y resultados

Figura 4.50 (continuación). Mapa de composiciones para la del 7% de TiO_2



Bibliografía.

- (1) Mendoza-Anaya, D., Salas, P., Ángeles-Chávez, C., Pérez Hernández, R., Castaño, V.M., “*Caracterización microestructural y morfología de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes*”, Revista mexicana de física, vol. 50, sup. 1, pág. 12-16, año 2004 (ARTÍCULO)
- (2) Lee Penn, R., Banfield, J.F., “*Formation of rutile nuclei at anatase {1, 1, 2} twin interfaces and the transformation mechanism in nanocrystalline titania*”, American Mineralogist, vol. 84, pág. 871-876, año 1999 (ARTÍCULO)
- (3) Smith, J., “*Mineral Structure Data*”, University of Colorado, Colorado, año 2008 (RESÚMEN)
- (4) Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K., Matsumura, M., “*Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases*”, Journal of Catalysis, vol. 203, pág. 82-86, año 2001 (ARTÍCULO)
- (5) Lee, B., Park, S., Kang, M., Lee, S., Choung, S., “*Preparation of Al/TiO₂ nanometer photocatalyst film and the effect of H₂O addition on photo-catalytic performance of benzene removal*”, Applied Catalysis A: General, vol. 253, núm. 2, pág. 371-380, año 2003 (ARTÍCULO)
- (6) Guillard, C., Lachheb, H., Hovas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Hermann, J., “*Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganics salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂*”, Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, vol. 158, sup.. 1, pág. 27-36, año 2003 (ARTÍCULO)
- (7) Restrepo, G., Marín, J.M., Ríos, L., Mejía, M.I., Macías, M., Navío, J.A., “*Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of ZrO₂-SiO₂ systems*” vol. 73, sup. 150, pág. 67-74, año 2006 (ARTÍCULO)
- (8) Brinker, C.J., Scherer, G.W., “*The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*”, Sol-Gel Science. Academic Press, Inc., año 1990 (LIBRO)
- (9) García, A., Llusar, M., Badenes, J., Tena, M.A., Monrós, G., “*Encapsulation of hematite in zircon by microemulsion and Sol-Gel methods*”, J. of Sol-Gel and Tech. vol. 27, núm. 3, pág. 267-276, año 2003 (ARTÍCULO)
- (10) Saravanapavan, P., Hench, L.L., “*Mesoporous calcium silicate glasses. I. Synthesis*”, Journal of non-crystalline solids, vol. 318, pág. 1-13, año 2003 (ARTÍCULO)
- (11) Laudisio, G., Branda, F., “*Sol-gel synthesis and crystallisation of 3CaO·2SiO₂ glassy powders*”, Termochimica acta, vol. 370, pág. 119-124, año 2001 (ARTÍCULO)

4. Discusión y resultados

- (12) Monrós, G., García, A., Sorlí, S., Benet, P., Tena, M.A., “*Quantum Sized Chromophore in Vanadium Ceramic Pigments*” Material Science Forum, vol. 426-432, pág. 2423-2428, año 2003 (ARTÍCULO)
- (13) Sorlí, S., García, A., Calbo, J., Mestre, A., Tena, M.A., Monrós, G., “*Modificación de la banda de transferencia de carga de la zircona monoclinica por inclusión de pentóxido de vanadio*”, capítulo de “Perspectivas de la Cristalografía ante el nuevo milenio”, ISBN 84-8021-450-3, pág. 47-48, Castellón, año 2004 (LIBRO)
- (14) García, A., Llusar, M., Calbo, J., Tena, M.A., Monrós, G., “*Low toxicity red ceramic pigments for porcelanised stoneware from lanthanide-cerianite solid solutions*”, Green Chemistry, vol. 3, pág. 238-242, año 2001 (ARTÍCULO)
- (15) García, A., Llusar, M., Calbo, J., Mestre, A., Tena, M.A., Monrós, G., “*Optical effects of the inclusion of lanthanides in cerianite lattice*”, capítulo de “Perspectivas de la Cristalografía ante el nuevo milenio”, ISBN 84-8021-450-3, pág. 113-122, Castellón, año 2004 (LIBRO)
- (16) Ismailzade, I.H., Alecberov, A.I., Ismailov, R.M., Aliyez, I.M., Rzayev, D.A., “*A new ferroelectric-semiconductor V_2O_5* ”, Ferroelectrics vol. 23, pág. 47-49, año 1980 (ARTÍCULO)
- (17) Hamblen, D.P., Weidel, R.A., Blair, G.E., “*Preparation of Ceramic Semiconductors from High-Vanadium Glasses*”, Journal of the American Ceramic Society, vol. 46, núm. 10, pág. 499-504, año 1963 (ARTÍCULO)
- (18) Aegerter, M.A., Schmitt, M., Guo, Y.P., “*Sol-gel niobium pentoxide coatings: Applications to photovoltaic energy conversion and electrochromism*”, in Proceedings of the conference Solar Energy and Applied Photochemistry SOLAR 01, 03. - 08. April 2001, Cairo/Egypt. In International Journal of Photoenergy, 4(1), 1-10, año 2002 (RESÚMEN)
- (19) Ismail, A.A., Matsunaga, H., “*Influence of vanadia content onto TiO_2 - SiO_2 matrix for photocatalytic oxidation of trichloroethylene*”, Chemical Physics Letters, vol. 447, pág. 74-78, año 2007 (ARTÍCULO)
- (20) Fang, X., “*Microstructure and electrical properties of Nb_2O_5 doped titanium dioxide*”, Material Science and Engineering, vol. 136, pág. 15-19, año 2007 (ARTÍCULO)
- (21) Gargori, C., Badenes, J., Galindo, R., Llusar, M., Tena, M.A., Monrós, G., “*Anatasa y vidrios sol-gel $M-TiO_2$ ($M=V, Nb$) de alta capacidad fotocatalítica*”. Anales del XXXI Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química, Toledo, España, 9-14 septiembre, año 2007 (RESÚMEN)

- (22) Yu, J.C., Lin, J., Kwok, R.W.M., “*Enhanced photocatalytic activity of $Ti_{1-x}V_xO_2$ solid solution on the degradation of acetone*”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 111, pág. 199-203, año 1997 (ARTÍCULO)
- (23) Saupe, G.B., Zhao, Y., Bang, J., Yesu, N.R., Carballo, G.A., Ordonez, R., Bubphamala, T., “*Evaluation of a new porous titanium-niobium mixed oxide for photocatalytic water decontamination*”, Microchemical Journal, vol. 81, pág. 156-162, año 2005 (ARTÍCULO)
- (24) Li, H., Zhao, G., Han, G., Song, B., “*Hydrophilicity and photocatalysis of $Ti_{1-x}V_xO_2$ films prepared by sol-gel method*”, Surface & Coatings Technology, vol. 201, pág. 7615-7618, año 2007 (ARTÍCULO)
- (25) Gu, D., Yang, B., Hu, Y., “*V and N co-doped nanocrystal anatase TiO_2 photocatalysts with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation*”, Catalysis Communications, vol. 9, pág. 1472-1476, año 2008 (ARTÍCULO)
- (26) Taketa, Y., Abe, O., Haradome, M., “*New thick film functional devices*”, Electrocomponent Science and Technology, vol. 8, pág. 77-82, año 1981 (ARTÍCULO)
- (27) Szczuko, D., Werner, J., Behr, G., Oswald, S., Wetzig, K., “*Surface-related investigations to characterize different preparation techniques of Sb-doped SnO_2 powders*”, Surf. Interface Anal. vol. 31, pág. 484–491, año 2001 (ARTÍCULO)
- (28) Burgard, D., Goebbert, C., Diger Nass, R., “*Synthesis of Nanocrystalline, Redispersable Antimony-Doped SnO_2 Particles for the Preparation of Conductive, Transparent Coatings*”, Journal of Sol-Gel Science and Technology, vol. 13, pág. 789–792, año 1998 (ARTÍCULO)
- (29) Enzo S., Carturan G., Giordano Orsini, P., Scardi P., “*Synthesis and thermal behavior of gel-derived SnO_2 - Sb_2O_5 semiconducting glaze*”, Mater. chem. phys., vol. 17, pág. 541-551, año 1987 (ARTÍCULO)
- (30) Tikhon, E., “*Coated substrate with high reflectance*”, US Pat 428/701, año 2005 (PATENTE)
- (31) G Li, Zhang, J., Zhang, L., “*Shape-controlled growth of one-dimensional Sb_2O_3 nanomaterials*”, Nanotechnology, vol. 15, pág. 762-765, año 2004 (ARTÍCULO)
- (32) Mestre, A., “*Análisis microestructural de la desvitrificación de vidriados cerámicos*”, Tesis Doctoral, Universidad Jaume I, año 2004 (LIBRO)
- (33) Fernández Navarro, J.M^a, “*El Vidrio*”, Ed. Sociedad Española. Cerámica y Vidrio, 2^a edición, Madrid, año 1977 (LIBRO)

4. Discusión y resultados

- (34) Rincón, J.M^a, Romero, M., “*Glass-ceramics glazes: some aspects of crystallization microstructure*”, Res. Bull., vol. 33, sup. 8, pág. 1159-1164, año 1998 (ARTÍCULO)
- (35) Monrós, G., “*Soluciones sólidas V-ZrSiO₄*”, Tesis Doctoral, Universidad de Valencia, año 1991 (LIBRO)
- (36) Galindo, R., Gargori, C., Badenes, J., Llusar, M., Tena, M.A., Monrós, G., “*Photocatalytic degradation of orange II azo dye by low titania doped sol-gel glasses*”, Proceedings of XIVth Internacional Sol-Gel Conference. Montpellier (France) 2-7 September, año 2007 (RESÚMEN)
- (37) Gargori, C., Cerro, S., Galindo, R., Tena, M.A., Monrós, G., “*Photocatalytic capacity of t-ZrO₂ glass-ceramics semiconductors*”. Proceedings of 16th International Symposium on Non oxide and New Optical Glasses, Montpellier (France) 21-25 April, año 2008 (RESÚMEN)
- (38) Ruiz, O., Sanmiguel, F., Gargori, C., Galindo, F., Monrós, G., “*Estudio de la capacidad de degradación fotocatalítica de vidriados cerámicos*”, capítulo de “*Anales 10 Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico, QUALICER 2008*”, ISBN 978-84-95931-31-, PBC15-33. Castellón, 12-15 Febrero, año 2008 (LIBRO)

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

A partir de la discusión realizada a lo largo de los capítulos anteriores se pueden extraer las siguientes conclusiones.

1. Se ha diseñado una metodología para caracterizar la fotoactividad de vidriados cerámicos tanto en polvo como esmaltados frente a un sustrato refractario a la degradación fotocatalítica, el colorante azoico naranja II y otro más accesible a la degradación por simple irradiación o fotólisis, como es el colorante azul de metileno. Se ha utilizado como fotocatalizador de referencia o contraste, una anatasa suministrada por *Panreac, S.A.*, de periodo de vida media en naranja II, según modelo cinético de fotodegradación catalítica de *Langmuir-Hinshelwood*, de 42 minutos en las condiciones de concentración inicial y pH fijadas por dicha metodología, y de 10 minutos en azul de metileno. La otra referencia es la velocidad de fotólisis en ausencia de fotocatalisis, medida en ensayo en blanco sin presencia de fotocatalizador, con periodo de vida media de 151 minutos para naranja II y de 25 minutos para azul de metileno.

2. Se han caracterizado tres silicatos de circonio de diferente granulometría. Del análisis de estos materiales, se deduce que el silicato de circonio en polvo presenta una ligera actividad fotocatalítica ($t_{1/2} = 117$ minutos en naranja II) que se pierde con la disminución del tamaño de partícula, aún a pesar del desplazamiento de la banda de transferencia de carga hacia longitudes de onda inferiores con el consiguiente aumento del *band-gap* del material. Los fenómenos de aglomeración explicarían la pérdida efectiva de superficie de contacto y la pérdida de fotoactividad.

3. Se han caracterizado tres tipos de fritas cerámicas de amplia utilización en el sector de la cerámica para vidriada: bicocción, monoporosa y porcelánico. Los resultados

5. Conclusiones

indican un *band-gap* superior a 3,8 eV en los tres vidriados y ausencia de actividad fotocatalítica ($t_{1/2} > 151$ minutos en naranja II).

4. La adición de óxido de circonio a la frita de menor periodo de semivida (la de gres porcelánico), en cantidades crecientes de óxido de circonio y obtención del nuevo vidriado por fusión y enfriamiento convencional, no modifica el *band-gap* del vidriado porcelánico, pero si induce una cierta capacidad fotocatalítica en el vidriado para concentraciones inferiores al 8,5% en peso de ZrO_2 . A partir de esta concentración el periodo de semivida supera al del ensayo de fotólisis o en blanco.

5. A partir de los datos de actividad fotoquímica en los vidriados convencionales, se evidencia que el valor de *band-gap* en torno a 3,8 eV, es el umbral por encima del cual no se observa capacidad fotoquímica en los materiales analizados.

6. Se ha diseñado una metodología sol-gel para la preparación de vidriados cerámicos, a través de una ruta monofásica y otra polifásica por desestabilización alcalina del sol de partida, la cual se ha aplicado en la obtención de vidriados de sílice dopados con metales de transición tales como manganeso o hierro. Los geles obtenidos han sido secados, o bien bajo lámpara de infrarrojos, o bien a temperatura ambiente. Los xerogeles obtenidos resultan monolíticos en todos los casos con superficies específicas inferiores a los 9 m²/g, pero que presentan una buena respuesta fotocatalítica frente a naranja II, sobretudo aquellos xerogeles dopados con manganeso, que presentan periodos de semivida de 33,3 y 42,1 minutos en las muestras secadas lentamente, tanto a temperatura ambiente como bajo lámpara de infrarrojos, con *band-gap* de 3,8 y 3,6 eV.

7. Los xerogeles de sílice dopados con manganeso o hierro se trataron térmicamente a 300°C para su carbonización o *charring*, y también a 600°C en un tratamiento de estabilización. Los materiales obtenidos tras el tratamiento de

carbonización presentan alta superficie específica, siempre superior a $150 \text{ m}^2/\text{g}$, aunque las propiedades fotocatalíticas se resienten, salvo para la muestra dopada con manganeso secada lentamente, que mantiene un periodo de semivida de 37,3 minutos. Tras el tratamiento de estabilización los materiales pierden su fotoactividad.

8. Mediante la metodología sol-gel se han obtenido también xerogeles de vidriados multicomponente asimilables a los vidriados convencionales de base borosilicato de cinc y potasio. Tras un tratamiento de estabilización a 600°C , los vidriados obtenidos se han aplicado en barbotina sobre soportes cerámicos y se ha caracterizado su respuesta frente la temperatura (botones de fusión). El vidriado de base borosilicato de cinc y potasio, modificado con alúmina y calcio (realizado mediante el proceso polifásico al ser más simple) se considera el óptimo para aplicaciones convencionales. Este vidriado se ha denominado SG4 y presenta una fotoactividad moderada con periodo de semivida evaluado según modelo de *Langmuir-Hinshelwood* de 77 min.

9. Al vidriado sol-gel SG4 se le han incorporado agentes modificadores del *band-gap* como son niobio, vanadio, estaño, antimonio (y sistema estaño-antimonio).

10. El efecto de la incorporación de vanadio y niobio se ha estudiado sobre geles monofásicos de titanio y sobre el vidriado SG4. En el primer caso se han obtenido xerogeles polifásicos y monofásicos. En los monofásicos, se han introducido agentes surfactantes de tipo catiónico HDTA y aniónico SDS. Los xerogeles presentan una fuerte modificación del *band-gap*, de manera que se tienen materiales cubriendo un amplio intervalo desde 1,6 eV hasta 2,4 eV frente al valor de la anatasa de referencia, que es de 3 eV. Se trata de materiales monolíticos cuya superficie específica es baja. Los estudios de fotodegradación sobre naranja II con estos xerogeles, indican una fuerte

5. Conclusiones

adsorción del colorante sobre el catalizador cuando se utiliza el surfactante catiónico y una excelente respuesta en los xerogeles con el surfactante aniónico SDS, con periodos de semivida del orden de sólo 17 minutos sobre el sustrato empleado. Los materiales estabilizados a 400°C, cristalizan anatasa y mantienen la fotoactividad en ausencia de dopante o dopados con niobio, en cambio, pierden la actividad dopados con vanadio. La medida de la superficie específica indica valores relativamente bajos en el caso del vanadio (35,2 m²/g) frente a valores superiores a 120 m²/g en los otros xerogeles estabilizados. La microscopia electrónica de transmisión indica una microestructura nanoestructurada en el primer caso, y monolítica en el caso del vanadio, que explica el diferente comportamiento fotocatalítico.

11. En la incorporación de vanadio o niobio en la formulación de xerogeles del vidriado SG4 que se estabilizaron a 600°C, obteniéndose vidriados con vitrificación adecuada con óxido de niobio (III) al 3% y muy fusibles con pentóxido de vanadio al 3% que cristalizan óxido mixtos de vanadio. El niobio no modifica el *band-gap* del vidriado (3,8 eV) pero pierde la actividad fotocatalítica, en cambio, el vanadio disminuye este parámetro (3,2 eV), manteniéndose los niveles de fotoactividad. Incorporaciones de vanadio en cantidades crecientes hasta un 20% en pentóxido de vanadio, indican que la concentración óptima se encuentra en torno al 5%, dado que disminuye el periodo de semivida de la fotodegradación sobre naranja II a 55 minutos. Este hecho se asocia a una adecuada vitrificación para esta formulación, la cual se detecta ya en el ensayo de fusión.

12. La incorporación de estaño, en cantidades crecientes como cloruro de estaño dihidrato en la formulación de los xerogeles polifásicos SG4, induce un aumento de la fotoactividad del vidriado. Con el 5% de adición de SnO₂, se disminuye el periodo de semivida a 58 minutos, y también ligeramente el *band-gap* (3,7 eV).

13. En la incorporación de antimonio en cantidades crecientes, como cloruro de antimonio (III) dihidrato en la formulación de los xerogeles polifásicos SG4, se induce una pérdida progresiva de la fotoactividad del vidriado con la aparición de una banda de transferencia de carga adicional centrada en 400 nm.

14. En la incorporación de mezclas estequiométricas $\text{SnO}_2:\text{Sb}_2\text{O}_3=1:1$ como cloruro de estaño dihidrato y cloruro de antimonio (III) dihidrato respectivamente, en la formulación de los xerogeles polifásicos SG4, y en cantidades crecientes, se induce un ligero aumento de la fotoactividad del vidriado con bajas adiciones, aunque adiciones sucesivas no mejoran este hecho, manteniéndose además el periodo de semivida sobre naranja II similar al de SG4 y aumentando con la concentración de antimonio.

15. En la incorporación de mezclas estequiométricas molares $\text{SnO}_2:\text{Sb}_2\text{O}_3=1:x$, $x=0.02, 0.04, 0.08$ como cloruro de estaño dihidrato y cloruro de antimonio (III) dihidrato respectivamente, en la formulación de los xerogeles polifásicos SG4, se induce una ligera disminución del *band-gap* y una reducción progresiva de la fotoactividad del vidriado, hecho que se mantiene cuando los xerogeles se someten por segunda vez al tratamiento de estabilización a 600°C.

16. Se han preparado xerogeles a partir tanto de geles monofásicos como polifásicos del vidriado SG4 al que se han incorporado modificadores inductores de la desvitrificación. Óxido de circonio, óxido de aluminio, óxido de molibdeno, óxido de cinc y óxido de titanio por introducción antes de TEOS de acetato de circonio $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_4$, nitrato de aluminio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, molibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y isopropóxido de titanio respectivamente. Los estudios de deposición de los xerogeles estabilizados a 600°C, fueron viables para la

5. Conclusiones

adición de circonio y de titanio, en el caso del molibdeno, la vitrificación no es adecuada presentando cristalizaciones de powelita, CaMoO_4 . Esta desvitrificación induce una banda de transferencia de carga secundaria en el sistema centrada en 370 nm que induce un *band-gap* de 3,2 eV, manteniendo la fotoactividad del vidriado.

17. Las adiciones de óxido de circonio como acetato de circonio $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_4$, al vidriado SG4 también inducen, en altas concentraciones (mayores al 12% ZrO_2 en peso), una banda adicional centrada a 400 nm que reduce el *band-gap* a 2,8 eV, y llevan asociadas una pérdida relativa de la fotoactividad del vidriado ($t_{1/2}$ 85 minutos sobre naranja II). La adición del 5% ZrO_2 , en peso presenta una fotoactividad máxima con $t_{1/2}$ de 60 minutos sobre naranja II. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en la adición de óxido de circonio a la frita de gres porcelánico (obtenida por fusión y enfriamiento convencional), dado que para cantidades crecientes de óxido de circonio no se modificaba el *band-gap* del vidriado pero si inducía una cierta capacidad fotocatalítica para concentraciones inferiores al 8,5% en peso de ZrO_2 . A partir de esta concentración, el periodo de semivida superaba al del ensayo de fotólisis o en blanco, no apareciendo la banda secundaria de absorción observada en los polvos sol gel.

18. La adición creciente de óxido de titanio al vidriado base SG4 por introducción de isopropóxido de titanio antes de la adición de TEOS, produce vidriados que vitrifican adecuadamente aunque con temperaturas crecientes de maduración con el aumento de la concentración de titanio. Los polvos mejoran sustancialmente la fotoactividad de SG4 sobretodo en baja adición ($t_{1/2}$ 47 minutos sobre naranja II para 3% TiO_2 en peso) aunque decreciendo progresivamente con la adición de titanio. El *band-gap* se mantiene en 3.5 eV, asociándose la alta fotoactividad a la microestructura nanoestructurada con partículas primarias de tamaño en torno a 10 nm para la muestra del 5% de TiO_2 añadido en peso, la cual induce una alta superficie específica relativa (75,5 m^2/g para 3% TiO_2) que disminuye progresivamente con la adición de titanio.

19. Para comparar la actividad fotocatalítica de los vidriados sol-gel viables con formulaciones con ZrO_2 como agente de desvitrificación se prepararon formulaciones similares por fusión convencional de vidriados que incorporan ZrO_2 y desvitrifican óxidos de circonio. Los resultados indican que las muestras esmaltadas desvitrifican de forma progresiva una mezcla de circona tetragonal (mayoritaria) y circona monoclinica con la adición de ZrO_2 . La banda de transferencia de carga se desplaza hacia longitudes de onda inferiores al aumentar el contenido de circona. Los periodos de semivida son ligeramente inferiores en los vidriados sol-gel, y por tanto la fotoactividad es más efectiva para las muestras en polvo, determinándose el óptimo observado en estas muestras (5%) aquel que se encuentra previo al desarrollo de la banda de transferencia secundaria, este hecho no se observa en el caso de los vidriados esmaltados desvitrificados, ya que el periodo de vida media disminuye con la aparición de fase desvitrificada y aumento del *band-gap* medido.

20. En formulaciones de vidriados en los que la fase desvitrificada es circón y que son los más usuales en la cerámica plana vidriada, los resultados indican que el circón que cristaliza en la matriz vítrea, presenta una cierta actividad fotocatalítica con periodo de vida media del ensayo de fotodegradación obtenido mediante el modelo de *Langmuir-Hinshelwood* entre 94,5 y 74,2 minutos. Valor que disminuye con el aumento de concentración de ZrO_2 en el vidriado y se asocia a una disminución del *band-gap*. La evolución de la microestructura de la superficie de los vidriados con el aumento de la concentración de ZrO_2 en las muestras, indica la aparición de formas aciculares de cristales de silicato de circonio que van disminuyendo en tamaño y aumentando en cantidad con la concentración de ZrO_2 añadida. El efecto de la concentración y morfología de los cristales resulta más determinante que los valores de energía de *band-gap*, ya que disminuye con la cantidad de ZrO_2 nominal en la

5. Conclusiones

composición, como ocurre en el caso de los silicatos de circonio comentados en el apartado 4.1, donde la aglomeración explicaría la pérdida de fotoactividad a pesar de la disminución observada de *band-gap*.

21. Para el caso de los vidriados sol-gel viables con adición de TiO_2 como agente de desvitrificación se prepararon formulaciones similares por fusión convencional de vidriados que incorporan TiO_2 como agente de desvitrificación. Los resultados indican que las muestras esmaltadas desvitrifican titanita, CaTiSiO_5 de forma progresiva con la adición de TiO_2 . La banda de transferencia de carga se desplaza hacia longitudes de onda inferiores y aumenta el *band-gap* de forma gradual con la presencia de óxido de titanio. Los periodos de semivida son muy interesantes en los vidriados sol-gel, sobre todo en las bajas adiciones, y en cambio los valores medidos en las muestras esmaltadas desvitrificadas son todos superiores a los 100 minutos, la fotoactividad del óxido de titanio incorporado a la red vítrea de los vidriados sol-gel desaparece al cristalizar la esfena de titanio que no presenta capacidad fotoactiva relevante.

22. El análisis de los resultados obtenidos con vidriados indica que la capacidad fotoquímica de los vidriados tipo borosilicato de cinc y potasio de amplia utilización en la cerámica plana vidriada deben presentar una banda de transferencia de carga con *band-gap* asociado entre 3,2 y 3,8 eV, valores fuera de este intervalo eliminan la fotoactividad de los polvos y de los vidriados esmaltados sobre un soporte cerámico. Asimismo, los resultados obtenidos con los vidriados esmaltados presentan buenos resultados de fotoactividad con las ventajas que suponen la utilización de placas frente a los polvos en relación a su recuperación en sucesivos ciclos fotocatalíticos.

23. La obtención de altas capacidades fotocatalíticas está asociada además de al *band-gap* adecuado del material, a la microestructura. En este sentido, en los vidriados de base borosilicato de cinc y potasio, así como en los polvos de óxido de titanio estudiados, los mejores resultados se han obtenido en el caso de materiales nanoestructurados.

